ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

ABTEILUNG B:

CHEMIE DER ELEMENTARPROZESSE
AUFBAU DER MATERIE

SCHRIFTLEITUNG:

M. BODENSTEIN · G. JOOS · F. SIMON

12. BAND, HEFT 5

MIT 15 FIGUREN IM TEXT UND 1 TAFEL



LEIPZIG 1931 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Ausgegeben Mai 1931

Printed in Germany

Inhalt.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

P. Feldmann, Über die Quantenausbeute bei der Photolyse des Silberchlorids. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 7. 4. 31.)

P. Feldmann und *A. Stern*, Zur Photolyse des Silberchlorids. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 7. 4. 31.)

A. Terenin und *N. Prileshajewa*, Der Wirkungsquerschnitt der Auslöschung der Natriumemission durch Jodmoleküle und -atome. (Mit 7 Figuren im Text.) (Eingegangen am 9. 4. 31.)

G.-M. Schwab, *E. Pietsch* und *E. Josephy*, Zur Topochemie der Kontaktkatalyse. V. Zur Nachweisbarkeit der Adlineation durch radioaktive Indikatoren. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 9. 4. 31.)

J. H. de Boer, Die Adsorption von Jod an dünnen sublimierten Calciumfluoridschichten. (Mit 8 Figuren im Text.) (Eingegangen am 18. 4. 31.)

Hans Bode, Zur Kenntnis des Lithiumhydrids. (Eingegangen am 19. 4. 31.)

Gasreaktionen mit atomarem Sauerstoff[1]).

Von

P. Harteck und U. Kopsch.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 3. 2. 31.)

Durch Glimmentladung wird bei etwa 1 mm Druck atomreicher Sauerstoff hergestellt. Die Einwirkung von Sauerstoffatomen auf eine Anzahl von Verbindungen wird in gasförmiger Phase untersucht. Es wird in vielen Fällen ein Reaktionsleuchten beobachtet. Es werden eine Reihe Eigenschaften der Sauerstoffatome sowie Ozonbildung aus ihnen und Ozonzersetzung durch sie diskutiert.

Einleitung.

Das intermediäre Auftreten von Sauerstoffatomen wurde schon durch eine Anzahl von älteren Arbeiten sichergestellt, die sich mit der Bildung und Zersetzung von Ozon beschäftigen. So müssen bei der Bildung von O_3 durch stille Entladung und bei der photochemischen Bildung und Zersetzung von Ozon als Zwischenprodukte Sauerstoffatome angenommen werden. Das geförderte experimentelle Material gestattete jedoch keine genaueren Aussagen über die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Sauerstoffatome. Erst durch Versuche Wredes[2]) und anderer Autoren[3]) wurde auf physikalischem Wege nachgewiesen, dass O-Atome durch Glimmentladung bei einigen Hundertstel Millimeter Druck in beträchtlicher Konzentration erhalten werden können, und dass sie eine Lebensdauer besitzen, welche in der Grössenordnung derer von H-Atomen liegt. Ferner hatten wir durch orientierende Versuche die grosse Reaktionsfähigkeit der Sauerstoffatome gegenüber Kohlenwasserstoffen beobachtet[4]). Wir stellten uns daher die Aufgabe, die chemischen Reaktionen der Sauerstoffatome in gasförmiger Phase näher zu untersuchen. Da vor einigen Monaten durch die Arbeiten einer Reihe von Autoren die Dissoziationswärme des Sauerstoffs (vgl. S. 337) in Atome sichergestellt wurde, so kennt man auch die Wärmetönung der Sauerstoffatomreaktionen mit all denjenigen Substanzen, deren Verbrennungswärmen (auf molekularen Sauerstoff bezogen) bekannt sind.

[1]) P. Harteck und U. Kopsch, Naturw. **17**, 727. 1929. Z. Elektrochem. **36**, 714. 1930. [2]) E. Wrede, Z. Physik **54**, 53. 1929. [3]) Bay und Steiner, Z. physikal. Ch. (B) **3**, 149. 1929. C. Copeland, Physic. Rev. **36**, 1221. 1930. [4]) Vgl. Harteck und Kopsch, loc. cit.

Versuchsanordnung.

A. Übersicht.

Da bei 1 mm Druck die durch Glimmentladung erzeugten O-Atome eine mittlere Lebensdauer von nur wenigen Zehntel Sekunden besitzen, so musste diesem Umstand beim Aufbau der Apparatur Rechnung getragen werden. Es erwies sich als unerlässlich, den aktiven Sauerstoff möglichst schnell abzupumpen[1]).

Durch das schnelle Abpumpen erzielt man in doppelter Weise einen günstigen Effekt. Erstens wird die Rückdiffusion der hinter dem Entladebogen zugesetzten Fremdgase mit steigender Strömungsgeschwindigkeit erschwert und zweitens gelangt der aktive Sauerstoff schneller aus der Entladung an die Stelle, wo die Fremdgase zugesetzt

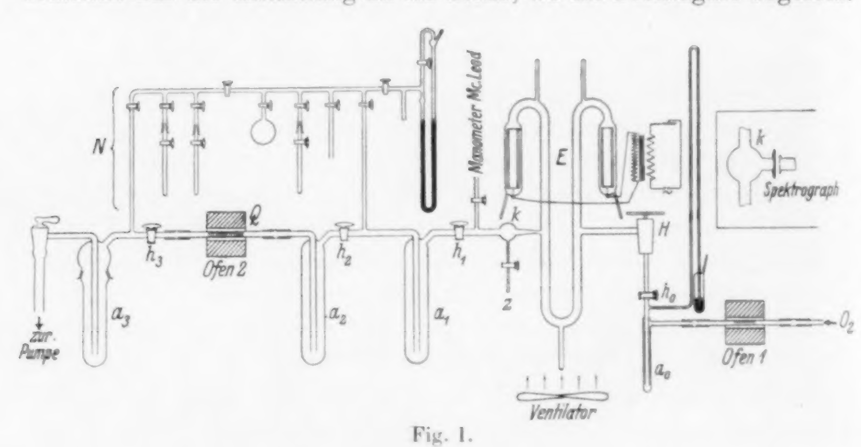


Fig. 1.

werden und besitzt daher noch eine höhere Konzentration an Sauerstoffatomen. Diese Überlegung bestimmt die Anordnung (Fig. 1), die in Abschn. B noch genauer beschrieben werden soll.

Der Sauerstoff tritt durch ein Druckreduzierventil H in die Vakuumapparatur ein. In dem Entladerohr E wird er grossenteils in Atome zerschlagen. Im Abstand von etwa 8 cm ist der Reaktionsraum k angebracht; hier können dem atomaren Sauerstoff durch die Zuführungsstelle z Fremdgase zugesetzt werden. Die Gase strömen weiter durch die mit flüssiger Luft gekühlten Ausfriergefässe a_1, a_2

[1]) Vgl. auch die von K. F. Bonhoeffer benutzten Apparaturen zur Untersuchung von atomarem Wasserstoff (K. F. Bonhoeffer, Z. physikal. Ch. **113**, 199. 1924. Boehm und Bonhoeffer, Z. physikal. Ch. **119**, 385. 1925. Bonhoeffer und Harteck, Z. physikal. Ch. (A) **139**, 64. 1928).

und a_3. Zwischen a_2 und a_3 befindet sich ein weites, mit Platinblech ausgekleidetes Verbrennungsrohr aus Quarz. Dieses kann durch einen Ofen auf rund 1000° erhitzt werden. Als Pumpenaggregat dient die LEYBOLDsche vierstufige Quecksilberstrahlpumpe mit einer gewöhnlichen Kapselölpumpe als Vorvakuum. Der auf der oberen Figurenhälfte befindliche und mit N bezeichnete Teil wird benutzt, um die bei der Reaktion sich bildenden Produkte zu analysieren.

B. Apparatureinzelheiten.

Der einer Bombe entnommene Sauerstoff[1]) durchstreicht zunächst ein mit Platinasbest gefülltes Quarzrohr, das gleichfalls in einem elektrischen Ofen auf rund 1000° geheizt wird. Hier werden Spuren etwa vorhandenen Wasserstoffs und wasserstoffhaltiger Verbindungen verbrannt und das gebildete Wasser wird in dem mit Ätherkohlensäure gekühlten Ausfriergefäss a_0 zurückgehalten. Daher ist man sicher, dass in der Entladung weder Wasserstoffatome noch Hydroxylradikale entstehen können[2]).

Zwischen a_0 und h_0 liegt ein Quecksilbersicherheitsventil, dessen Wirkungsweise aus der Zeichnung (siehe Fig. 1) hervorgeht. Der Hahn h_0 gestattet es, die Feineinstellung des Druckreduzierventils H ungeändert zu erhalten.

Der Entladebogen wurde mit Wechselstrom von 5000 Volt betrieben bei 300 Milliamp. Stromstärke. Ein Dauerbetrieb ist dabei nur möglich, wenn man das gesamte Rohr durch einen starken Ventilator mit Luft kühlt; anderenfalls wird nach kurzer Zeit das Rohr zu heiss, an einigen Stellen tritt das Natriumleuchten auf, die Elektroden zerstäuben stark und der Entladebogen wird unbrauchbar. Die Länge des gesamten Bogens beträgt etwa 2 m. Als Elektrodenmaterial hat sich Aluminium sehr bewährt. Die möglichst kurzen Zuführungsdrähte bestehen aus Platin und Kupfer. Die Rohrweite des Entlade-

[1]) Da der Gehalt an N_2 und Ar in verschiedenen Sauerstoffbomben nicht konstant ist, so wurde unter einer Anzahl von Sauerstoffbomben die mit dem reinsten Sauerstoff ausgewählt. Der Stickstoff bildete in der Entladung spurenweise Stickoxyd, wodurch jedoch in keiner Weise unsere Versuchsergebnisse beeinflusst werden.

[2]) Nach WOOD, Phil. Mag. (6) **42**, 729. 1921, ist es vorteilhaft, dem aktiven Wasserstoff Wasserdampf beizumengen, wodurch die Lebensdauer der Wasserstoffatome erhöht wird. In der Literatur (COPELAND, loc. cit.) findet sich die Ansicht vertreten, dass auch für die Lebensdauer des atomaren Sauerstoffs ein Zusatz von Wasserdampf sehr günstig wirkt. Feuchtigkeitszusatz erscheint jedoch nach der vorliegenden Arbeit entbehrlich.

bogens beträgt 17 bis 18 mm. Es stellt sich als zweckmässig heraus, an den höchsten und tiefsten Stellen des Rohres Ansätze anzubringen. Durch diese wird es ermöglicht, das Rohr in ganz kurzer Zeit zu reinigen, da man mit verdünnter Salpetersäure und destilliertem Wasser durchspülen kann, ohne dass es nötig ist, die Apparatur auseinanderzunehmen. Ausserdem kann der ziemlich schwere Entladebogen an den beiden oberen Ansätzen isoliert und ohne mechanische Spannungen aufgehängt werden. Hierdurch wird die Betriebssicherheit erheblich erhöht.

Bonhoeffer baute in seine Wasserstoffapparatur eine Hilfselektrode ein, mittels deren er durch eine Entladung das Ableitungsrohr für die Wasserstoffatome reinigen konnte. Dieser Kunstgriff erwies sich für Sauerstoffatome als überflüssig.

Es kommt vor allem darauf an, die Strömungsgeschwindigkeit des Gases zwischen Entladung E und Reaktionszone k möglichst gross zu gestalten (vgl. S. 336). Der Druck, bei dem gearbeitet werden sollte (1 mm) und die Saugleistung der Pumpe sind gegeben. Offenbar sind dann bei voller Ausnutzung der Pumpenleistung die Strömungsverhältnisse günstig, wenn der Druckabfall zwischen Pumpe und Reaktionsraum klein gegenüber dem zwischen Reaktionsraum und Entladebogen ist. Da die Hauptlänge der Apparatur gerade auf diesen Teil (E—P Reaktionsraum—Pumpe) fällt, war es notwendig, alle Ableitungsrohre recht weit zu wählen. Die Weite dieser Rohre betrug nicht weniger als 19 mm.

Die Strömungsgeschwindigkeit, die hier mit Hilfe des Sauerstoffnachleuchtens auch direkt mit der Stoppuhr gemessen werden konnte, beträgt in diesem Apparaturteil etwa 3 m/sec. In 1 Stunde passieren die Apparatur 4 Liter O_2 von Atmosphärendruck. Daraus berechnet sich die Strömungsgeschwindigkeit zu $\frac{4 \cdot 760 \cdot 1000}{60 \cdot 60 \cdot q}$ cm/sec $\sim$ 3 m/sec[1]. Der Sauerstoff strömt aus dem Entladebogen durch ein sich konisch erweiterndes ($d = 5$ bis 15 mm), etwa 8 cm langes Rohr in die Kugel k. Der Konus wirkt wie eine Stromschnelle, welche die Rückdiffusion von Gasen in die Entladung ausserordentlich erschwert. Das Mass der Rückdiffusion von Fremdgasen in den Entladebogen kann man durch folgende Formel leicht abschätzen[2]):

$$c_x = c_0 \cdot e^{-v \cdot \frac{x}{D}}.$$

[1]) q ist der Rohrquerschnitt in Quadratzentimeter. [2]) G. Hertz, Z. Physik **19**, 35. 1923.

Hierbei bedeutet c_0 die Konzentration des zugesetzten Gases an der Zuflussstelle, c_x die Konzentration des zugesetzten Gases x cm stromaufwärts, D den mittleren Diffusionskoeffizienten vom Fremdgas im Sauerstoff und v die Strömungsgeschwindigkeit des abgepumpten Gases. Bei 1 mm Druck beträgt der mittlere Diffusionskoeffizient der verschiedenen zugesetzten Stoffe 100 bis 500; die Strömungsgeschwindigkeit des Gases im Konus ist durchschnittlich 1000 cm/sec. Daraus errechnet man für c_x bei einem Abstand von 8 cm stromaufwärts und einem mittleren Diffusionskoeffizienten von 100: $c_x = 10^{-35}$, bzw. für einen mittleren Diffusionskoeffizienten von 500: $c_x = 10^{-7}$. Durch den Ansatz z, der an der Kugel angebracht ist, können genau regulierbare Mengen Fremdgase zugesetzt werden.

An der Zutrittsstelle von einer Reihe von Gasen ist ein Reaktionsleuchten zu beobachten, das eine mehr oder minder deutlich abgesetzte Grenze besitzt. Ein seitlicher Ansatz mit Quarzfenster (Fig. 1a) ermöglicht es, auch den ultravioletten Teil der Flamme zu spektroskopieren. Anfänglich stand ein Steinheil-, später ein Hilger-Quarzspektrograph zur Verfügung. Das zwischen k (Zutrittsstelle) und h_1 (Hahn) gelegene Ableitungsrohr wurde zeitweilig ersetzt durch ein geräumiges Gefäss (das in der Fig. 1 nicht gezeichnete Gefäss schliesst sich unmittelbar an den Reaktionsraum an; seine Temperatur konnte durch einen Dampfmantel geregelt werden). Die durch weite Hähne h_1, h_2 und h_3 miteinander verbundenen Ausfriergefässe a_1, a_2 und a_3 werden sämtlich mit flüssiger Luft gekühlt. In a_1 und dem sicherheitshalber dahinter geschalteten a_2 kondensieren fast alle Substanzen aus; die nicht kondensierbaren (vor allem H_2 und CO) werden mit dem im Überschuss befindlichen Sauerstoff durch das glühende, mit Platin ausgekleidete Quarzrohr geleitet und dort verbrannt. Die entstehenden Verbrennungsprodukte — Wasser und Kohlensäure — kondensieren im Ausfriergefäss a_3, das gleichfalls mit flüssiger Luft gekühlt wird. Bei den hohen Gasgeschwindigkeiten erweist sich Platin als geeigneter Katalysator. Durch das bei den ersten Versuchen benutzte Kupferoxyd konnte nur eine teilweise Verbrennung erzielt werden. Zugesetzte oxydierbare Gase werden also teils durch atomaren, teils bei höherer Temperatur durch molekularen Sauerstoff verbrannt. Die Verbrennungsprodukte findet man daher entsprechend entweder in a_1 und a_2 oder in a_3.

Nach beendigtem Versuch destilliert man sämtliche Reaktionsprodukte in den Analysenapparaturteil N. Hier konnte man Dampf-

drucke ermitteln, bei niederem Druck fraktionieren, und man konnte auch identifizierte Substanzen, deren Siedepunkt unter Zimmertemperatur lag, sofort volumetrisch quantitativ erfassen; ausserdem wurden gravimetrische und titrimetrische Bestimmungsmethoden angewandt.

Die LEYBOLDsche Stahlpumpe hat sich durchaus bewährt, nur muss vermieden werden, dass gleichzeitig mit dem Sauerstoff auch nur kleinere Mengen H_2O, O_3, HCl oder ähnliche Gase mit abgepumpt werden, da hierdurch die Schutzschicht auf dem Stahl angegriffen wird und die Pumpenteile sich oxydieren.

Zusammensetzung, Kinetik und Abklingen des aktiven Sauerstoffs.

Es erhebt sich nun die Frage, aus welchen Gründen man behaupten kann, dass der aktive Anteil im Sauerstoff die Sauerstoffatome im Grundzustand sind. Neben den O-Atomen im Grundzustand ^3P stehen folgende aktive Formen des Sauerstoffs zur Diskussion: Sauerstoffatome im metastabilen ^1D- und ^1S-Zustand, molekularer Sauerstoff im metastabilen $^1\Sigma$-Zustand und O_3.

Die Grösse des Prozentgehalts an O-Atomen (bis über 70%) schliesst es wohl aus, dass ein nennenswerter Bruchteil davon metastabile O-Atome (^1D, ^1S) sein können. Die Lebensdauer der metastabilen O-Atome ist nicht gemessen, jedoch sicherlich nicht so gross, dass man sie abpumpen könnte. Ferner würden metastabile O-Atome in höherer Konzentration sich durch Strahlung verraten; sie würden beim Übergang in den Grundzustand auch Licht von entsprechender Wellenlänge emittieren, was niemals beobachtet wurde. Ausserdem weiss man, dass in einer Entladung metastabile Atome oder Moleküle nur in äusserst geringer Konzentration auftreten[1]).

Was das Ozon anbetrifft, so schliessen eine Reihe von Argumenten es aus, dass seine Konzentration im strömenden Gas grösser als 0·5% ist[2]).

[1]) Nur unter besonderen Bedingungen ist es kürzlich PASCHEN (Naturw. 34, 732. 1930) gelungen, die dem Übergang $^1D \rightarrow {}^3P$ entsprechende Linie in der Entladung direkt zu beobachten. Möglicherweise sind metastabile Atome oder Moleküle dauernd in ganz geringer Konzentration vorhanden, da sie durch Energieübertragung bei der Rekombination von O-Atomen gebildet werden könnten. Nachgewiesen worden sind sie jedenfalls nicht. [2]) Dass die Ozonkonzentration im aktiven Sauerstoff nicht nennenswert ist, hat schon WREDE (loc. cit.) ausgeführt.

I. Das Ozon besitzt bei 2540 Å ein Absorptionsmaximum[1]). Wir untersuchten in einem 80 cm langen Rohr mit aufgekitteten Quarzplatten das Absorptionsvermögen des aktivierten abgepumpten Sauerstoffs im fraglichen Wellenlängengebiet. Aus dem völligen Fehlen einer Absorption ergibt sich, dass der Ozonpartialdruck geringer als 0·005 mm sein muss.

II. Einige Betrachtungen über die Kinetik O_2, O und O_3 lehren, dass bei etwa 1 mm die stationäre Ozonkonzentration in einem solchen Gemisch noch geringer ist als oben angegeben (0·005 mm). Infolge der Erhaltungssätze des Impulses und der Energie ist es nicht möglich, dass 2 O-Atome oder 1 O-Atom und 1 O_2-Molekül im Zweierstoss O_2 bzw. O_3 bilden. Es ist vielmehr, wenn man von den Wandreaktionen absieht, für die Bildung des Additionsprodukts die Gegenwart eines dritten Partners während des Zusammenstosses notwendig, der einen Teil der freiwerdenden Reaktionsenergie aufnehmen kann:

$$O + O + M = O_2 + M \ (+117{\cdot}3 \text{ kcal}),$$
$$O + O_2 + M = O_3 + M \ (+\ \ 25{\cdot}0 \ \ ,, \ ).$$

Bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck ist etwa unter 1000 Zweierstössen 1 Dreierstoss vorhanden, da unter diesen Bedingungen die Raumerfüllung mit Molekülen etwa $^1/_{1000}$ beträgt. Mit abnehmendem Druck nimmt die Zahl der Dreierstösse stärker ab als die der Zweierstösse, da die Zahl der Zweierstösse, die ein gegebenes Teilchen erfährt, proportional dem Druck, die Zahl der Dreierstösse aber proportional dem Quadrat des Druckes ist. Da bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck ein Sauerstoffmolekül in 1 Sekunde $6 \cdot 10^9$ Zusammenstösse erfährt, so ist die Anzahl der Dreierstösse $6 \cdot 10^6$; nur die letzteren können zur Ozonbildung führen. Selbst wenn nur ein Bruchteil dieser Stösse erfolgreich sein sollte, so werden demnach O-Atome in Sauerstoff von Atmosphärendruck in weniger als 10^{-4} Sekunden abgeklungen sein und Ozon gebildet haben. Anders liegen die Verhältnisse bei Drucken von etwa 1 mm. Ein O-Atom erfährt pro Sekunde nur noch $\frac{6 \cdot 10^{+6}}{760^2} \sim 10$ Dreierstösse, und damit kommt die Lebensdauer der Atome in die Grössenordnung, die für die Versuche benötigt wird. Nun ergibt sich weiter, dass bei Zimmertemperatur und 1 mm Druck die ozonzersetzende Reaktion ($O_3 + O = 2\,O_2$) die

[1]) Extinktionskoeffizient von O_3. Vgl. LANDOLT-BÖRNSTEIN und die dort angegebene Literatur.

ozonbildende soeben diskutierte Dreierstossreaktion ($O + O_2 = O_3$) derart überholt, dass in Gegenwart von O-Atomen im stationären Zustand eine nennenswerte O_3-Konzentration ausgeschlossen ist. SCHUMACHER[1]) hat nämlich aus Befunden der photochemischen Ozonzersetzung[2]) schliessen können, dass bei Zimmertemperatur die Reaktion $O_3 + O = 2O_2$ bei etwa jedem 2000. Stoss vonstatten geht, während die Additionsreaktion $O + O_2 + M = O_3 + M$ praktisch bei jedem Stoss verläuft. Da bei 1 mm Druck die Dreierstösse 760000 mal so selten sind wie die Zweierstösse (von denen jeder 2000. erfolgreich sein soll), so wird im stationären Zustand das Verhältnis der Konzentrationen $\frac{O_3}{O_2} = \frac{2000}{760000} = 0{\cdot}0026$. Bei einem Gesamtdruck von 1 mm beträgt der Ozonpartialdruck also $\sim 0{\cdot}0026$ mm.

III. Schliesslich gelingt es nicht, nach dem Abklingen der O-Atome mit flüssiger Luft Ozon auszukondensieren. Der Sättigungsdruck des Ozons beträgt bei der Temperatur der flüssigen Luft (81° abs.) nach SPANGENBERG[3]) 0·006 mm. Durch Versuche wurde festgestellt, dass durch die Apparatur O_3 ohne Zersetzung geleitet werden kann.

Dagegen gelangt man zu grossen Mengen flüssigen Ozons, wenn man das Reaktionsrohr, welches mit weitgehend in Atome gespaltenem Sauerstoff von 1 mm Druck durchströmt wird, mit flüssiger Luft oder besser mit flüssigem Stickstoff kühlt, ehe die Spaltung abgeklungen ist. In diesem Falle bleibt die Frage offen, ob der atomistische Sauerstoff im freien Gasraum oder an der Gefässwand in der Adsorptionsphase Ozon bildet. Die Möglichkeit, dass er im freien Gasraum zu Ozon zusammentritt, welches eine erhebliche Konzentration erreicht, folgt daraus, dass einmal durch Anlagerung erzeugtes Ozon bei der tiefen Temperatur nicht durch die Reaktion $O_3 + O = 2O_2$ wieder zerstört wird, weil diese Zerstörung, die bei gewöhnlicher Temperatur erst im 2000. Stoss erfolgt, sicherlich eine Aktivierungswärme von einigen tausend Calorien behaftet sein wird, die bei der Temperatur der flüssigen Luft ihren Verlauf praktisch aufhebt. Da der Sättigungsdruck des Ozons bei der Temperatur der flüssigen Luft nur 0·006 mm beträgt, so kann dass im Gasraum durch die Addition von O an O_2 gebildete Ozon den Sättigungsdruck überschreiten, wenn die im Zweierstoss verlaufende Abbaureaktion wegen ihrer Aktivierungs-

[1]) SCHUMACHER, J. Am. chem. Soc. **52**, 2377. 1930. [2]) Siehe auch KISTIAKOWSKY, J. Am. chem. Soc. **52**, 1868. 1930. [3]) SPANGENBERG, Z. physikal. Ch. **119**, 419. 1926.

wärme gelähmt ist. Über die Wahrscheinlichkeit der Ozonbildung in der Adsorptionsphase an der gekühlten Wand können wir keine weiteren Aussagen machen, aber der erbrachte Nachweis, dass bei gewöhnlicher Temperatur im weitgehend dissoziierten Sauerstoff von 1 mm Druck Ozon weder optisch nachzuweisen, noch nach erfolgtem Abklingen der Spaltung aus dem Gas auszufrieren ist, lehrt eindeutig, dass die tiefe Temperatur der flüssigen Luft nicht nur für den Nachweis des Ozons, sondern für sein Zustandekommen aus teilweise gespaltenem Sauerstoff notwendig ist[1]).

O-Atomkonzentration.

Wir stellten uns die Aufgabe, eine Methode zur Bestimmung der O-Atomkonzentration auszuarbeiten, die es gestattet, wenn auch nicht sehr genau, so doch schnell und zuverlässig den Prozentgehalt an O-Atomen zu bestimmen. Dass der Gehalt an Atomen nicht unerheblich sein konnte, dafür sprachen die chemischen Umsätze, welche mit einer Reihe von leicht reagierenden Substanzen erhalten worden waren.

Zur Bestimmung der O-Atomkonzentration war wohl zunächst an eine Methode zu denken, die in letzter Zeit von einer Reihe von Autoren für Bestimmungen von Atomkonzentrationen mit Erfolg benutzt worden ist[2]) und mittels deren WREDE auch schon Sauerstoff-Atomkonzentrationen bei (noch geringen Drucken) gemessen hatte.

---

[1]) Verbindet man damit den WREDEschen Nachweis, dass die Wirkung der elektrischen Entladung auf molekularen Sauerstoff von geringem Druck in der Spaltung von Molekülen in Atome besteht, so ergibt sich nunmehr ein Verständnis der GOLDSTEINschen Versuche (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 3042. 1903) über die Bildung des Ozons bei dem Durchgang der Entladung durch Sauerstoff von niederem Druck bei der Temperatur der flüssigen Luft. Offenbar ist bei GOLDSTEINS Versuch die teilweise Spaltung des Sauerstoffs in Atome eingetreten, an die sich die Ozonbildung, sei es im Gasraum, sei es an der Wand des Rohres, nach den soeben angegebenen Gesichtspunkten angeschlossen hat. Es ist daher das Experiment von C. COPELAND, welcher zeigte, dass die Sauerstoffatomlinien verschwinden, wenn man ein Gefäss in welchem sich feuchter Sauerstoff befindet und durch welches eine elektrodenlose Entladung geht mit flüssiger Luft kühlt, kein Argument für die notwendige Anwesenheit von Feuchtigkeit. Anscheinend ist auch bei C. COPELAND der Sauerstoff als O_3 auskondensiert, was natürlich auch ein Verschwinden der O-Atomlinien zur Folge hat. [2]) Diese Methode beruht auf der Druckdifferenz, welche sich auf den beiden Seiten einer Kapillare einstellt, wenn auf der einen Seite das energiereiche Gas, auf der anderen das normale sich befindet. Die Methode hat zur Voraussetzung, dass die freie Weglänge von Atomen und Molekülen gross gegen die lichte Weite der Kapillare ist (WREDE, loc. cit. HARTECK, Z. physikal. Ch. (A) **139**, 98. 1928. C. COPELAND, loc. cit.).

Die praktische Anwendbarkeit beschränkt sich jedoch, wie wir feststellten, bei Sauerstoff auf Drucke, die unter 0·5 mm liegen, da die hierbei benötigten Kapillaren oder Diffusionsspalte mit steigendem Druck wegen der kleineren freien Weglänge so fein dimensioniert werden müssen, dass die Druckeinstellung zuviel Zeit in Anspruch nimmt. Nun wurde bei etwa 1 mm gearbeitet, einmal weil die absolute Atomkonzentration erheblich höher ist und ferner auch weil bei höherem Druck die Gefahr einer Rückdiffusion in die Entladung geringer wird. Es musste daher eine andere Methode zur Bestimmung der Atomkonzentration gefunden werden.

I. Man kann, was experimentell sehr angenehm ist, schon rein visuell aus der Stärke und der Dauer des Sauerstoffnachleuchtens auf den Wirkungsgrad und die Lebensdauer des aktivierten Gases schliessen. Damit soll jedoch über den Mechanismus des Nachleuchtens keine Aussage gemacht werden[1]).

II. Mindestwerte für die O-Atomkonzentration gewinnt man, wenn man das abgepumpte Gas etwa 15 cm von der Entladung entfernt mit flüssiger Luft kühlt, wobei (siehe auch III, S. 337) die O-Atome zu Ozon kondensieren. Es lässt sich aus der gebildeten Ozonmenge unter Annahme des durch die Gleichung $O_2 + O = O_3$ wiedergegebenen Reaktionsverlaufs eine O-Atomkonzentration errechnen. Die so erhaltenen Werte sind offenbar als Mindestwerte zu betrachten, da die errechnete Konzentration an O-Atomen erheblich zu klein ist, wenn auch noch andere Reaktionen eine Rolle spielen (an der Wand z. B. $O + O = O_2$ oder $3O = O_3$). Man erhielt $\sim$ 0·6 cm³/Std., d. h.[2]) $\sim$ 1 g O_3 in der Stunde. Da in dieser Zeit 4 Liter Sauerstoff $\sim$ 5·3 g O_2 die Apparatur passieren, so errechnet sich in 15 cm Abstand eine 12%ige O-Atomkonzentration (Volumenprozente).

III. Auf die weitere Durchbildung und Diskussion der unter II erwähnten Methode mit dem Ziel, genauere Werte zu erhalten, konnte man um so eher verzichten, als auf anderer Grundlage eine einfache Bestimmung der O-Atomkonzentration gelang. Es wurde in den ab-

[1]) Eine Reihe von Autoren vertritt die Ansicht, dass vollkommen reiner Sauerstoff nicht die Fähigkeit des Nachleuchtens besitzt, sondern geringe Mengen von Stickstoff erforderlich sind, welche in der Entladung spurenweise Stickoxyd bilden, das dann durch rekombinierende Sauerstoffatome zum Leuchten angeregt wird (R. J. Strutt, Physikal. Z. **15**, 274. 1914. G. Herzberg, Z. Physik **46**, 878. 1928). [2]) $d_{O_3} = 1{\cdot}71$ bei 86° abs. Dichte des flüssigen O_3 nach Schwab (Z. physikal. Ch. Nernst-Band, S. 603).

gepumpten aktivierten Sauerstoff ein dünner Platindraht gehängt, der durch die Rekombinationswärme der Atome zum Glühen gebracht wurde. Falls der Platindraht, wie in diesem Falle, nur wie eine kleine Sonde wirkt, welche die Zusammensetzung des Gases nicht merklich ändert, so kann man aus der Temperatur, auf die der Draht geheizt wird, die Konzentration an O-Atomen berechnen, wenn die Dissoziationsenergie von O_2, ferner Diffusionsgeschwindigkeit und Wärmeleitfähigkeit von O-Atomen und O_2-Molekülen bekannt sind. Ausserdem muss bei höheren Drahttemperaturen auch die vom Draht ausgestrahlte Energie berücksichtigt werden. Nach den Arbeiten von Paschen[1], Sommer[2] und Frerichs[3] ist die Dissoziationswärme des Sauerstoffs auf optischem Wege nunmehr wohl endgültig zu **117300 cal** bestimmt[4]. Die übrigen für die Rechnung nötigen Daten sind mehr oder minder genau bekannt. Den Energiezufluss erfährt der Draht durch die Diffusion der O-Atome an seine Oberfläche, wo sie sich zu Molekülen unter Wärmeabgabe vereinen. Der Energieabfluss vom Draht erfolgt durch Wärmeleitung und Strahlung. Im stationären Zustand halten sich Energiezufluss zum Draht und Energieabfluss vom Draht das Gleichgewicht. Da es sich um eine Näherungsrechnung handelt, so soll sie hier nicht ausgeführt werden; insbesondere da eine genaue Kenntnis der O-Atomkonzentration für das Studium der chemischen Reaktion nicht erforderlich ist. Es ist vielmehr wichtig, dass man immer bei derselben Atomkonzentration arbeitete und dafür war der glühende Platindraht ein sehr guter Indicator.

Die Temperatur des Platindrahtes wurde mit einem Mikropyrometer bestimmt. Der Prozentgehalt an O-Atomen berechnete sich mit einem wahrscheinlichen Fehler von $\pm 25\%$ des angegebenen Prozentgehalts (siehe Tabelle 1).

Tabelle 1.

Pyrometrisch bestimmte Drahttemperatur in Grad abs.	Abstand des Drahtes vor der Entladung in cm	Prozentgehalt an Atomen
1100	60	17·5
1420	12	27
1470	10	30
(2037	7	80)

[1]) Paschen, Naturw. **34**, 752. 1930. [2]) Sommer, Naturw. **34**, 752. 1930. [3]) Frerichs, Physic. Rev. **36**, 398. 1930. [4]) Vgl. auch G. Herzberg, Z. physikal. Ch. (B) **4**, 223. 1929. V. Kondratjew, Z. physikal. Ch. (B) **7**, 70. 1930.

Normalerweise betrug der Prozentgehalt an O-Atomen im abgepumpten Gas 12 cm vom Entladungsrohr entfernt 25 bis 30%. Einige Zentimeter hinter der Entladung konnte bisweilen der Platindraht zum Schmelzen gebracht werden. Der Platinschmelzpunkt liegt bei 2037° abs. Der Prozentgehalt der O-Atome berechnet sich hieraus zu 80%. Dieser Wert (in den Tabellen eingeklammert) mag beträchtlich fehlerhaft sein, da die bei der Rechnung für kleine O-Atomkonzentrationen gemachten Vereinfachungen hier nicht mehr zulässig sind. Die vom Draht ausgestrahlte Energie ist bei dieser Temperatur ein Vielfaches der abgeleiteten.

Reaktionen mit zugesetzten Fremdgasen. Zuführung der Fremdgase.

Aus der durchgeströmten Sauerstoffmenge und dem Prozentgehalt an Sauerstoffatomen errechnet sich, dass in 1 Stunde mindestens $^1/_{20}$ Mol aktiver Sauerstoff zur Verfügung steht. Nun benötigt man für die einzelnen Reaktionen recht verschiedene Mengen Sauerstoff, z. B. zur vollkommenen Verbrennung von Hexan $9^1/_2$ Mol O_2, zu der von HBr $^1/_2$ Mol O_2. Bei der Reaktion mit O-Atomen muss man jedoch berücksichtigen, dass nicht das stöchiometrische Verhältnis, welches der vollständigen Verbrennung entspricht, für die Anzahl der anzuwendenden O-Atome allein massgebend ist, sondern dass der primäre Oxydationsmechanismus hierbei bestimmend ist; so würde z. B. ein Oxydationsmechanismus, welcher primär aus Hexan CO_2 und OH bildet, der also die denkbar grösste O-Atommenge erfordert, 26 Mol O-Atome verbrauchen ($=13$ Mol O_2), analog würde für 1 Mol HBr 1 Mol O-Atome benötigt werden, wenn primär $Br+OH$ sich bilden (in diesen beiden Beispielen ist der ungünstige Fall angenommen, dass OH nicht weiter oxydieren wird). Die stündlich zugesetzten Mengen Fremdgas mussten dementsprechend bemessen sein. Man war sicher, noch im O-Atomüberschuss zu arbeiten, wenn man z. B. $^1/_{520}$ Mol Hexan $=160$ mg Hexan oder $^1/_{20}$ Mol $=4$ g HBr stündlich zusetzte.

Je nachdem, ob der Siedepunkt des zugesetzten Stoffes über oder unter Zimmertemperatur liegt, wird aus einem Kölbchen, in welchem er sich als Flüssigkeit befindet oder aus einem Quecksilbergasometer die Zuführung durch Kapillaren geeigneter Weite geregelt.

Das verschieden schnelle Abklingen des Sauerstoffnachleuchtens bei Zusatz entsprechender Fremdgase ist im allgemeinen ein brauchbarer Indicator für die Schnelligkeit und das Mass der Reaktion

zwischen O-Atomen und diesen Stoffen. So wird durch Zusatz von schwer reagierenden Gasen, z. B. CO, weder Stärke noch Anhalten des Nachleuchtens merklich verändert; bei Zusatz mittelschnell reagierender Stoffe hört das Nachleuchten (10 cm hinter der Zuführungsstelle nach etwa $^3/_{100}$ Sekunden) auf; bei schnell reagierenden Substanzen, z. B. HBr, erlischt es an der Zuführungsstelle mit scharfer Grenze, wobei ein deutlich wahrnehmbarer Wärmeeffekt auftritt.

Unter unseren Versuchsbedingungen erfährt ein Gasmolekül, das die O-Atomkonzentration nicht merklich herabsetzt, 10^5 bis 10^6 Zusammenstösse mit den O-Atomen. Trotz dieser häufigen Zusammenstösse mit den O-Atomen wurden in einigen Fällen über Erwarten geringe Umsätze beobachtet. Die Tabelle 2 gibt eine Übersicht über die untersuchten Stoffe. Sie sind in der Tabelle nach steigender Reaktionsfähigkeit geordnet. Das Reaktionsgefäss hatte Zimmertemperatur, die Reaktionszone hatte bei langsam verlaufenden Reaktionen praktisch die gleiche Temperatur, bei schnellaufenden war sie nicht unbeträchtlich höher.

Tabelle 2.

Umgesetzte Mengen in Prozent			
0 bis 2	2 bis 5	10 bis 25	100
H_2O	CO	CH_3Cl	C_2H_5OH
H_2	HCN	C_5H_{12}	H_2S, CS_2
CH_4	$(CN)_2$	C_6H_{14}	C_6H_6, C_2H_2
	CCl_4	HCl, NH_3	CH_3OH
	C_2H_6		$CHCl_3$, CH_2Cl_2, HBr.

Die einzelnen chemischen Reaktionen.

Wasserstoff und Wasser. Die Reaktion mit Wasserstoff lieferte bei Zimmertemperatur in zwei Parallelversuchen, bei denen innerhalb 1 Stunde 750 cm³ H_2 bei 760 mm Druck und 20° C zugesetzt wurden, 2·0 und 1·8 mg Wasser. Das sind 3·5‰ der Wassermenge, welche sich nach der stöchiometrischen Gleichung $H_2 + O = H_2O$ hätte bilden können. Aus dem früher Erwähnten erhellt, dass etwa 70% mehr O-Atome vorhanden waren, als zu vollständiger Wasserbildung notwendig gewesen wäre. Die Temperatur des Reaktionsraumes betrug 27° C und sein Volumen 250 cm³. Wiewohl Wasserstoff fast gar nicht mit O-Atomen reagiert, so setzt er doch deren Lebensdauer merklich herunter. Dass diese Reaktion nicht sehr leicht vonstatten gehen würde, dafür sprach eine Reihe von photochemischen Befunden

bei normalen Drucken[1], die zeigten, dass photochemisch gebildete O-Atome leichter mit O_2 im Dreierstoss O_3 bilden oder mit NO_2 viel leichter nach der Reaktion $NO_2 + O = NO + O_2$ reagierten[2], statt mit H_2 eine Reaktion einzugehen. Als primäre Mechanismen für die Wasserbildung kommen wohl hauptsächlich in Frage[3]):

$$H_2 + O = OH + H + 2000 \pm 2000 \text{ cal}, \quad (1)$$

$$H_2 + O + M = H_2O + M + 115000 \pm 2000 \text{ cal}, \quad (2)$$

$$H_2 + 2O = 2OH + 104000 \pm 2000 \text{ cal}. \quad (3)$$

Die OH bilden dann in weiteren Reaktionen mit Wasserstoff Wasser. Um zwischen den drei erwähnten Reaktionen unterscheiden zu können, wurde die Temperaturabhängigkeit der Wasserbildung untersucht. Zu diesem Zweck wurde der Reaktionsraum auf 100° und 189° C durch einen Dampfmantel von Wasser bzw. Anilindampf gebracht. Die Wasserbildung stieg dann bei zwei Parallelversuchen auf 5·8 und 6·3 bzw. 30·2 und 30·2 mg. Bei den hohen Temperaturen klangen die O-Atome in Gegenwart von Wasserstoff noch schneller ab. Bei 189° C schätzungsweise noch einmal so schnell wie bei Zimmertemperatur. Da der nämliche Gesamtdruck herrschte, sind bei 189° C Dreierstösse etwa halb so häufig wie bei 27° C. Die Dichte nimmt mit steigender Temperatur ab und die Verweilzeit im Reaktionsgefäss wird geringer. Dagegen wächst die Fluggeschwindigkeit der Moleküle nur proportional $\sqrt{T}$abs. Nichtsdestoweniger stieg die Wasserbildung auf das 15fache. Bei Berücksichtigung des eben Erwähnten gelangt man aus der Temperaturabhängigkeit der Wasserbildung zu einer Aktivierungswärme, welche etwa 6000 ± 1000 cal beträgt und welche daher Reaktion (2) und (3) ausschliesst. Reaktion (2) und (3) sind Dreierstossreaktionen, welche bei den niedrigen Drucken schon sehr selten sind. Unter unseren Versuchsbedingungen erfährt etwa jedes vierte H_2 einen Dreierstoss nach Reaktion (2) oder jeder zehnte einen solchen nach Reaktion (3). Wenn nun durch eine Aktivierungswärme von 6000 cal die Stossausbeute vermindert wird, so kann weder Reaktion (2) noch (3) selbst die geringen H_2O-Ausbeuten erklären, die beobachtet wurden. Es wird daher Reaktion (1) als Primärreaktion für die Wasserbildung verantwortlich zu machen sein[4]. Da bei

[1]) G. v. Kistiakowski, J. Am. chem. Soc. **52**, 1868. 1929. [2]) Farkas, Haber und Harteck, Z. Elektrochem. **1930**, 711. Norish, J. chem. Soc. London **1927**, 721. [3]) Vgl. auch Bonhoeffer und Haber, Z. physikal. Ch. (A) **137**, **263**. 1928. [4]) Die Stossausbeute der Reaktion (1) von $\sim 10^{-8}$ bei Zimmertemperatur führt zu einer Aktivierungswärme von 8000 cal.

Gegenwart von Wasserstoff die Sauerstoffatome schnell abklingen, ohne entsprechende Mengen von Wasser zu bilden, so war immerhin mit der Möglichkeit zu rechnen, dass Wasser sich zwar relativ leicht bildet, aber durch O-Atome nach der Gleichung

$$H_2O + O = H_2 + O_2 + 1500 \text{ cal}$$

noch leichter zerstört wird. Um dies zu prüfen, wurde Wasserdampf den O-Atomen beigemischt. Der Wasserdampf wurde, nachdem das Gasgemisch den Reaktionsraum verlassen hatte, durch flüssige Luft ausgefroren. Ferner passierte der Gasstrom ein Quarzrohr, welches mit einem Platinofen auf 1100° C geheizt war und in dessen Innern sich ein Platinblech befand. Etwaiger Wasserstoff würde hier zu Wasser verbrannt werden. Hierauf ging der Gasstrom nochmals durch ein Ausfriergefäss mit flüssiger Luft. Ein hier ausgefrorenes Wasser hätte nur seinen Ursprung von Wasserstoff haben können, welcher durch Sauerstoffatome im Reaktionsraum aus Wasserdampf sich gebildet hatte. Es wurde jedoch weder bei 27° C noch bei 100° C Versuchstemperatur — innerhalb der Fehlergrenze von 0·3 mg — Wasser im zweiten Ausfriergefäss ausgefroren. Eine Wasserstoffsuperoxydbildung war von vornherein unwahrscheinlich, denn

$$H_2O + O = 2\,OH - 14000 \text{ cal}$$

ist nach BONHOEFFER und REICHARDT[1]) stark endotherm und es bildet sich daher kein OH, das zu H_2O_2 kondensieren könnte. Ferner besteht für die Verbindung H_2O_2 neben O-Atomen aus den nämlichen Gründen wie für das O_3 keine nennenswerte Existenzmöglichkeit, so dass auch H_2O_2, welches durch Anlagerung an H_2O sich gebildet haben könnte, schnell nach der Gleichung

$$H_2O_2 + O = H_2O + O_2$$

zerstört werden würde. Es konnte auch nicht spurenweise H_2O_2 mit Titansulfat im Ausfriergefäss nachgewiesen werden.

Ferner wurden auch nicht die OH-Banden in Emission beobachtet, wie dies z. B. der Fall ist, wenn man H-Atomen O_2 zufügt. Im letzteren Falle erhält man beträchtliche Ausbeuten an H_2O_2[2]).

CO, Kohlenoxyd. Kohlenoxyd bildet mit Sauerstoffatomen nur in geringem Masse Kohlensäure, und zwar etwa zu 3%. Die analytischen Bestimmungen konnten volumetrisch ausgeführt werden.

[1]) BONHOEFFER und REICHARDT, Z. physikal. Ch. (A) **139**, 75. 1928. [2]) Vgl. BONHOEFFER, loc. cit.

Der geringe Umsatz war zu erwarten, da eine Additionsreaktion vorliegt[1]).

CH_4, Methan. Bei Zimmertemperatur verlief die Reaktion mit CH_4 äusserst träge. In den Ausfriergefässen erhielten wir nur geringe Mengen CO_2 und H_2O. Auch bei Methan wurde die Temperaturabhängigkeit der Reaktion mit O-Atomen untersucht (Tabelle 3).

Methan. Zugesetzte Menge $CH_4 = 750$ cm³. Zeit = 1 Stunde.

	$t°$ C	mg CO_2	mg H_2O	Umsatz aus mg H_2O errechnet in Proz.	mg CO_2 / mg H_2O gef.
1	Leerversuch —		—	—	—
2	30	5·5	12	1	0·47 : 1
3	30	5·5	11	0·9	0·50 : 1
4	100	14	25	2·1	0·56 : 1
5	100	12	24	2·0	0·50 : 1
6	189	30	71	5·9	0·43 : 1
7	189	31	78	6·5	0·40 : 1
8	30	6	13	1·1	0·46 : 1

In der Tabelle 3 ist das Gewicht der gefundenen Reaktionsprodukte angegeben, wenn 750 cm³ Methan in 1 Stunde den O-Atomen zugefügt wurden. Es konnten nur H_2O und CO_2 bestimmt werden, da Kohlenoxyd neben dem grossen Überschuss von unangegriffenem Methan nicht zu fassen war.

Bei erschöpfender Verbrennung von 1 Methanmolekül bildet sich 1 Mol CO_2 und 2 Mole H_2O. Die Reaktionsprodukte stehen im Gewichtsverhältnis 44 : 36 oder 1·22 : 1. Es ist daher bemerkenswert, dass, wie die letzte Spalte der Tabelle 3 zeigt, diese Proportion nicht erfüllt ist, sondern dass sich weniger Kohlensäure gebildet hat. Dies lässt sich nur dadurch erklären, dass auch Kohlenoxyd gebildet wurde. Ein ähnliches Verhalten wurde bei einer grossen Anzahl von organischen Substanzen beobachtet. Es ergab sich, dass nur rund die Hälfte des Kohlenstoffs zu CO_2 verbrannte, während der grössere Teil des Kohlenstoffs zu CO oxydiert wurde. Im weiteren Verlauf der Arbeit

[1]) Anmerkung bei der Korrektur: G. I. Lavin und W. F. Jackson (J. Am. chem. Soc. 53, 383. 1931) fanden, dass feuchter Sauerstoff eine viel grössere CO_2-Ausbeute liefert. Sie vermuteten, dass auch unsere geringe CO_2-Bildung durch geringe Mengen von Feuchtigkeit bedingt ist. Da sie jedoch mit vollständig trocknen Gasen arbeiteten ist dieser Einwand belanglos.

wurde festgestellt, dass eine Reihe von Kohlenwasserstoffen bei den Reaktionen mit O-Atomen H_2 in geringer Menge abspaltet. Dieses H_2 reagiert mit den OH-Atomen dann nicht weiter. Falls diese Nebenreaktion auch bei Methan vonstatten geht, so ist die angegriffene Methanmenge, welche sich aus den gefundenen Wassermengen errechnet, entsprechend zu klein gefunden. Aus der gebildeten Wassermenge errechnet sich ein Methanumsatz von 1% bei Zimmertemperatur. Methan ist die einzige von uns untersuchte organische Verbindung, bei der kein Reaktionsleuchten zu beobachten war; es wurden auch nicht die OH-Banden emittiert. Alle anderen organischen Verbindungen reagierten mit deutlich wahrnehmbarer Leuchterscheinung. Das blaue Leuchten wurde von der CH-Bande hervorgerufen. Bei kohlenstoffreichen Verbindungen wurden auch die CC-Banden beobachtet. Ferner wurden immer die OH-Banden in Emission erhalten.

CH_3OH, Methylalkohol. Methylalkohol wird bei Zimmertemperatur zu 100% umgesetzt. Das Nachleuchten hört mit scharfer Grenze auf. Die entstehende Flamme verursacht eine merkliche Erhitzung des Reaktionsraumes. Die OH-Banden werden stark emittiert. Die Analysen ergaben als Reaktionsprodukte CO_2, H_2O, CO und H_2.

Tabelle 4. Methylalkohol. Zugesetzte Menge CH_3OH = 188 mg innerhalb 1 Stunde bei Zimmertemperatur.

Versuch Nr.	mg CO_2 im Ausfriergefäss a_1 und a_2	mg CO_2 im Ausfriergefäss a_3	Zusammen	Umsatz ber. aus gef. CO_2 in Proz.	mg H_2O im Ausfriergefäss a_1 und a_2	mg H_2O im Ausfriergefäss a_3	Zusammen	Umsatz ber. aus gef. H_2O in Proz.
1	95·4	162·5	257·9	99·6	196·5	8·5	205·0	98
2	97·8	160·3	258·1	99·7	198·5	8·0	206·5	99

Die Tabelle lehrt, dass (Spalte 2 und 3) 62% des im Methylalkohol vorhandenen Kohlenstoffs zu CO verbrannt werden. Ein Vergleich von Spalte 6 und 7 in der Tabelle zeigt ferner, dass auch der Wasserstoff vom angegriffenen CH_3OH nicht völlig zu H_2O verbrannt wird, sondern zum geringen Teil als molekularer Wasserstoff abgespalten wird. Ähnlich ist das Verhalten von Äthylalkohol.

C_6H_6, Benzol. C_2H_2, Acetylen. Diese beiden Kohlenwasserstoffe reagieren momentan mit Sauerstoffatomen. Bei beiden ist eine scharf abgesetzte Flammenzone beobachtbar. Die intensivere Emission

der CH-Banden gegenüber den CC-Banden verleiht der Benzolflamme eine violett-bläuliche Farbe, während die an CC-Banden reiche Acetylenflamme grünlicher gefärbt ist. Die Acetylenflamme ist wegen ihrer Intensität hervorzuheben. Die mit Gelbfilter gemachte Aufnahme (Fig. 2) zeigt, dass die Helligkeit der Flamme nicht hinter der

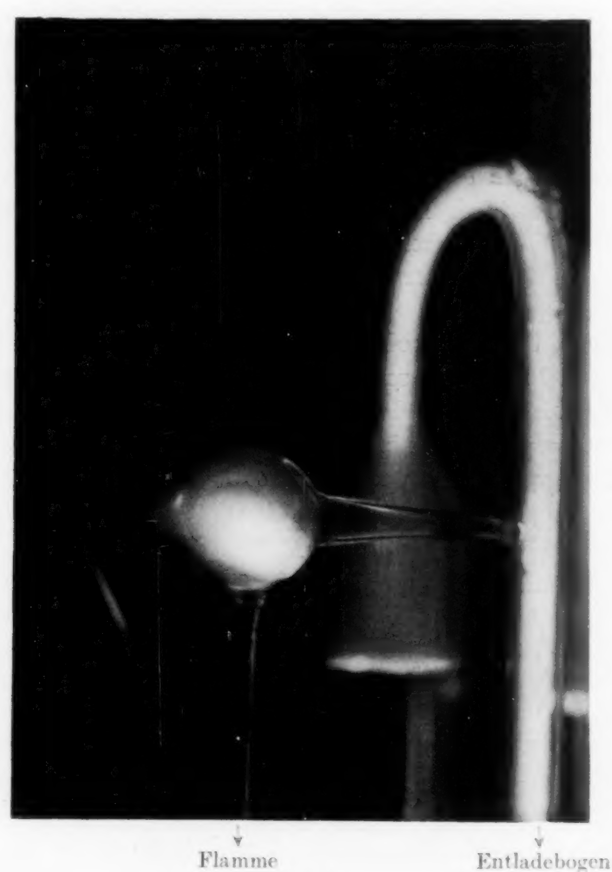


Fig. 2.

des Entladerohres zurücksteht. Ausser Nebenprodukten in ganz geringer Menge treten als Reaktionsprodukte wie bisher aus H_2O, CO_2, H_2 und CO.

Mit Hilfe der bekannten Dissoziationswärme der Halogene und von Wasserstoff und unter Zugrundelegung einer Wärmetönung von 102 kcal für die Reaktion $H + O = OH$ wurde die Wärmetönung der

Tabelle 5. Halogenwasserstoffe.

	Umsatz bei Zimmertemperatur in Proz.	Wärmetönung der Reaktionen	Reaktionsprodukte
HBr	100	20·000	Br_2, H_2O
HCN[1]	5	17·000	H_2O, CO_2, NO
HCl	25	1·000	Cl_2, H_2O

Reaktion $HX + O = OH + X$, wobei X das Halogen bedeutet, berechnet (Spalte 3). Die Reaktionsfähigkeit der Halogenwasserstoffe ist aus der Tabelle ersichtlich. Die quantitativen Resultate wurden titrimetrisch ermittelt. Trotz des schnellen Umsatzes von HBr mit O-Atomen, der sicherlich nach dem Schema $HBr + O = OH + Br$ verläuft, wurde keine Emission der OH-Bande beobachtet.

$(CN)_2$, Cyan. Auch Cyan wird ähnlich wie Blausäure nur schwer von O-Atomen angegriffen. Es wurde keine scharfe Reaktionszone beobachtet, sondern ein etwa 20 cm langes violettes Leuchten, das die CN-Banden hervorrufen. An Reaktionsprodukten wurden ausser CO_2 und Wasser auch Stickoxyde beobachtet. Der Umsatz betrug etwa 4 %.

H_2S, Schwefelwasserstoff. CS_2, Schwefelkohlenstoff. Bei der leichten Oxydierbarkeit der beiden Verbindungen war eine schnelle Reaktion zu erwarten. Man erhielt in beiden Fällen die gleiche stahlblaue, sehr intensive Flamme. Das Leuchten stellte sich als strukturlos heraus. Als Reaktionsprodukte traten bei Schwefelwasserstoff S, SO_2, SO_3, H_2SO_4 und H_2O auf, und bei CS_2 auch CO und CO_2. Der Umsatz war quantitativ.

NH_3, Ammoniak. Ammoniak reagiert nur in langsamer Reaktion. Es konnte die Bildung von salpetriger Säure nachgewiesen werden. Ausserdem wurde in den Ausfriergefässen ein gelber Beschlag beobachtet, der etwa alle 2 Minuten selbst bei der Temperatur der flüssigen Luft explodierte. Ein derartiger Körper ist nicht bekannt. Es gelang bisher nicht, seine Zusammensetzung zu ermitteln.

CCl_4, CCl_3H, CCl_2H_2, $CClH_3$, CH_4. Während Methylchlorid mässig reagierte und Tetrachlorkohlenstoff nicht viel mehr als Methan angegriffen wurde, gaben Chloroform und Methylenchlorid eine schnelle

[1]) Bemerkenswert ist die geringe Reaktion mit HCN. Vgl. hierzu auch H. v. Hartel und M. Polanyi, Z. physikal. Ch. (B) **11**, 97. 1930.

Reaktion. Das Nachleuchten verschwand mit scharfer Grenze und eine fahle rötliche Flamme wurde beobachtet. Sie war jedoch nicht sehr hell, und es glückte nicht, sie zu spektroskopieren. Bei den Analysen wurde Phosgen in erheblicher Ausbeute erhalten. Da Tetrachlorkohlenstoff mit O-Atomen Phosgen und Chlor im Verhältnis 1:1 bildet, so wird die Reaktion offenbar durch folgenden Mechanismus wiedergegeben:

$$CCl_4 + O = COCl_2 + Cl_2 + 92 \text{ kcal}.$$

Fig. 3.

Hierbei substituiert 1 O-Atom 1 Cl_2-Molekül. Auch die leicht und schnell verlaufende Reaktion von Chloroform kann durch eine entsprechende Austauschreaktion erklärt werden, indem hier $1 HCl$ abgespalten wird:

$$CCl_3H + O = COCl_2 + HCl + 109 \text{ kcal}.$$

Bei der Reaktion mit Methylenchlorid sind mehrere Substitutionsmöglichkeiten gegeben. Es kann in CH_2Cl_2 durch $1\,O$-Atom H_2, HCl und Cl_2 ersetzt werden, wobei Phosgen, $CO + HCl$[1]) bzw. COH_2 gebildet werden. Da diese Produkte, abgesehen von $COCl_2$, weiter von

[1]) Die Verbindung $COHCl$ ist offenbar nicht beständig und dissoziiert anscheinend im Augenblick des Entstehens in die Bestandteile $CO + HCl$.

O-Atomen angegriffen werden, so erhält man neben $COCl_2$ alle möglichen Reaktionsprodukte (Cl_2, HCl, H_2O, CO_2). Bemerkenswert ist es, dass im letzten Ausfriergefäss Wasser gefunden wurde, das offenbar nur seinen Ursprung in aus CCl_2H_2 in Freiheit gesetzten Wasserstoff haben kann. Das Vermögen von O-Atomen 1 Molekül ($HClH_2Cl_2$) in den soeben besprochenen Verbindungen zu substituieren, steht im Einklang mit den Erfahrungen, die bei der Reaktion von O-Atomen mit Kohlenwasserstoffverbindungen gesammelt wurden. Auch hier wurde teilweise Wasserstoff durch O-Atome in Freiheit gesetzt, und dieser konnte im letzten Ausfriergefäss als Wasser nachgewiesen werden.

Die Spektrogramme (Fig. 3) wurden durch ein Quarzfenster mit einem Hilger-Spektrographen aufgenommen. Die Belichtungszeit betrug je 45 Minuten; nur bei Acetylen wurde eine kürzere Belichtungszeit (5 Minuten) gewählt.

	Bandenträger
1. Vergleichsspektrum Hg	
2. C_5H_{12}	OH (CH auf der Figur nicht mehr erkennbar)
3. CH_3OH	OH
4. CH_4	— — —
5. C_2H_2	OH, CH, CC
6. C_6H_6	OH, CH, CC
7. $(CN)_2$	CN
8. H_2S	Kontinuum zwischen 3000 bis 4700 Å.

Der Einfluss der Wellenlänge auf die photochemische Reaktion zwischen Äthylenjodid und Jod.

Von

Hans-Joachim Schumacher und Gerhard Stieger.

(Eingegangen am 9. 3. 31.)

Es wird der Einfluss der Wellenlänge auf die Reaktion zwischen Jod und Äthylenjodid untersucht. Die Quantenausbeute im Bandengebiet ist erheblich kleiner als im Kontinuum. Die Quantenausbeuten für die Wellenlänge 436 zu 546 und 578 $\mu\mu$ verhalten sich wie 1:6.

Einleitung.

Die photochemische Reaktion zwischen $C_2H_4J_2$ und J_2 in Lösung von Tetrachlorkohlenstoff war in einer früheren Arbeit[1]) eingehend untersucht worden. Als Schema für den Reaktionsverlauf hatte sich das Folgende ergeben:

$$1.\ J_2 + h\nu \rightarrow J + J.$$
$$2.\ J + C_2H_4J_2 \rightarrow C_2H_4J + J_2.$$
$$3.\ C_2H_4J \rightleftarrows C_2H_4 + J.$$

Reaktion 2 hat hierbei eine Aktivierungsenergie von etwa 11·5 kcal. Als Primärprozess hat man eine Spaltung des Jodmoleküls in Atome. Es war nun gefunden worden, dass sich die Reaktionsgeschwindigkeit nicht merklich änderte, wenn man mit den *Hg*-Linien 405 und 436 $\mu\mu$ allein arbeitete oder noch die gelbe und grüne Quecksilberlinie mitnahm. Da aber das Verhältnis der Intensitäten von gelbem und grünem zum blauen Licht nicht bestimmt war und auch das Reflexionsvermögen des Filters, das die gelbe und grüne Linie bei den Versuchen mit blauem Licht ausblendete, nicht genau bekannt war, so konnte nicht genau angegeben werden, um wieviel die Geschwindigkeit beim Übergang vom blauen Licht zum grünen und gelben Licht abnimmt. (Die Konvergenzstelle des Jods liegt bei 4995 Å.) In der folgenden Arbeit soll dies näher untersucht werden.

Die Apparatur und die Ausführung der Versuche.

Die Apparatur ähnelte der früher beschriebenen. Als Lichtquelle diente eine *Hg*-Lampe von Heraeus, Hanau, die bei etwa 150 Volt und 2·5 Amp. brannte. Sie wurde in End on-Stellung verwendet. Das

[1]) H. J. Schumacher und E. O. Wiig, Z. physikal. Ch. (B) 11, 45. 1930.

Licht wurde durch einen grossen Glaskondensor konvergent und durch eine zweite Linse parallel gemacht. Durch geeignete Blenden und Filter wurde ein paralleles Lichtbündel von gewünschter Grösse und Wellenlänge herausgenommen. Als Reaktionsgefässe dienten kleine Glaszylinder von einer Dicke von 28·5 mm und einem Durchmesser von 45 mm (etwa 45 cm³ Inhalt) aus Jenaer Glas mit aufgeschmolzenen planen Wänden. Sie besassen einen Fortsatz nach oben von etwa 25 cm Länge und 8 mm Durchmesser. Die Gefässe befanden sich in einem Wasserthermostaten mit Glasfenstern. Die Temperatur war stets annähernd die des siedenden Wassers, 99·2 bis 99·4° C. Die Gefässe waren natürlich während der Versuche zugeschmolzen.

Die Energie wurde mittels einer MOLLschen Flächenthermosäule gemessen, die sich in einem mit Quarzfenster versehenen wasserdichten Blechkasten befand. Die Thermosäule befand sich während der Energiemessungen, die stets bei Zimmertemperatur vorgenommen wurden, im Thermostaten. Da das Licht bei den verwendeten Jodkonzentrationen annähernd quantitativ absorbiert wurde, so war eine etwaige Änderung des Absorptionskoeffizienten vom Jod mit steigender Temperatur ohne wesentliche Bedeutung. Als Galvanometer diente ein solches von Hartmann & Braun, dessen Ausschläge mit einem Fernrohr abgelesen wurden. Obwohl für unsere Zwecke nur relative Intensitäten von Interesse waren, so war, um den Anschluss an frühere Messungen zu erhalten, die Thermosäule doch geeicht worden, und zwar mit einer von dem Bureau of Standards gelieferten und geeichten Kohlenfadenlampe[1]).

Die Versuchs- und Analysenmethode war die gleiche wie die in der früheren Arbeit beschriebene. Das Äthylenjodid und der Tetrachlorkohlenstoff waren ebenfalls nach der dort angegebenen Methode gereinigt worden. Die Dunkelreaktion war durch gesonderte Versuche bestimmt worden. In den späteren Angaben über die Lichtreaktion ist die hierdurch bedingte Korrektion bereits angebracht.

Die Filter: Es wurden Versuche mit der Linie 436 (Filter I), 546 + 578 (Filter II), 546 (Filter III) und 578 $\mu\mu$ (Filter IV) gemacht.

Filter I: 5 mm dicke Bleiglasplatte + 3 cm Schicht von 5 g $NiCl_2$ in 200 cm³ H_2O.

[1]) Die in der früheren Arbeit (H. J. SCHUMACHER und E. O. WIIG, loc. cit.) angegebene Quantenausbeute ist um den Faktor 2 zu gross. Beim Mitteln über die Intensität war ein solcher Faktor ausgelassen worden. Für die späteren Ergebnisse ist dies ohne wesentliche Bedeutung.

Filter II: 1 cm Schicht einer Lösung von 0·5 g Methylorange in 1000 cm³ H_2O.

Filter III: 5 cm Schicht einer bei 20° C gesättigten Kaliumbichromatlösung.

Filter IV: 3·2 cm Schicht einer Lösung von 30 g Neodym-ammonnitrat in 150 cm³ H_2O + 1 cm Schicht einer Bichromatlösung von 1·25 g in 100 cm³ H_2O.

In den folgenden Tabellen bedeutet Nr. die Versuchsnummer, λ die Wellenlänge in $\mu\mu$, T die Temperatur in Grad Celsius und U die in 5 cm³ Lösung unter den angegebenen Bedingungen nach t Minuten Belichtungszeit ausgeschiedene Jodmenge in $^1/_{200}$ norm. $Na_2S_2O_3$-Lösung. Die U-Werte sind auf gleiche Zeiten, $t = 100$ Minuten, gleiche absorbierte Energie, $J_{\text{abs}} = 100$ Skalenteile am Galvanometer, und auf gleiche Konzentration von $C_2H_4J_2$, 1 g in 100 cm³ Lösung bei 20° C, umgerechnet.

Tabelle 1 (Serie 1).

Nr.	λ	T	U
4	546 + 578	99·4	5·0
7	436	99·4	30·8
8	436	99·4	29·0
11	436	99·1	34·8
9	546 + 578	99·4	5·24
10	546 + 578	99·4	5·71
12	546 + 578	99·1	5·16
13	546 + 578	99·2	5·83

Mittel: $U_{436} = 31{\cdot}5$.
Mittel: $U_{546+578} = 5{\cdot}40$

Tabelle 2 (Serie 2).

Nr.	λ	T	U
14	436	99·2	34·2
15	436	99·2	38·6
21	578	99·3	7·62
22	578	99·3	7·72
23	546	99·3	7·11
24	546	99·3	6·69

Mittel: $U_{436} = 36{\cdot}4$.
Mittel: $U_{546} = 6{\cdot}90$.
Mittel: $U_{578} = 7{\cdot}67$.

Um aus den Mittelwerten der U, die sich ja auf die gleiche absorbierte Energie beziehen, auf die relativen Quantenausbeuten schliessen zu können, muss man die U-Werte noch durch die Wellenlängen dividieren. Man erhält dann aus Serie 1 für das Verhältnis der Quantenausbeuten $E_{436}:E_{578} = 7{\cdot}50:1$ und aus Serie 2 $E_{436}:E_{546} = 6{\cdot}60:1$ und $E_{436}:E_{578} = 6{\cdot}30:1$. Die Verschiedenheit der Werte aus den Versuchen von Serie 1 und 2 beruht einmal auf der nicht sehr grossen Versuchsgenauigkeit, die nur ±10% beträgt, dann vielleicht auch darauf, dass Filter II etwas unwirksames rotes Licht durchgehen lässt.

Auf jeden Fall sieht man aus den Versuchen mit aller Deutlichkeit, dass im Bandengebiet die Quantenausbeute erheblich absinkt,

dass sie bei $\lambda = 546$ und $578\ \mu\mu$ nur noch $\frac{1}{5} - \frac{1}{7}$ der Quantenausbeute bei $\lambda = 436$ beträgt. (Das Jodkontinuum beginnt bei 4995 Å.) Der Unterschied für die beiden Wellenlängen 546 und $578\ \mu\mu$ liegt innerhalb der Versuchsfehler.

Diskussion der Ergebnisse.

Die Ergebnisse besagen, dass das durch Lichtabsorption ($\lambda = 546$ und $578\ \mu\mu$) angeregte Jodmolekül unter den Versuchsbedingungen seine Energie in den meisten Fällen abgibt ohne zu dissoziieren. Bei den herrschenden Konzentrationen (etwa 10 Mole/Liter) kommt Strahlung nicht in Frage, die Energieabgabe des angeregten Moleküls wird stets durch Stoss erfolgen. Ob das angeregte Jodmolekül beim Stoss in normale Jodatome zerfällt oder ob es nur zerfallen kann, wenn es so viel Energie aufgenommen hat, um in einen Zustand zu gelangen, der einem solchen jenseits der Konvergenzstelle entspricht, lässt sich aus den Versuchen nicht ersehen.

Die thermische Dissoziationsenergie des Jods beträgt etwa 36 kcal. Die Anregungsenergie entsprechend den Wellenlängen 546 und $578\ \mu\mu$ (51·9 bzw. 49·1 kcal) ist erheblich. Ein Zerfall durch Stoss in 2 normale Jodatome ist also energetisch stets möglich.

Die Energiedifferenzen zwischen 4995 Å (Konvergenzstelle) und 5460 Å und 5780 Å betragen 4·8 bzw. 7·6 kcal. Nimmt man an, dass beim Stoss mit einem Tetrachlorkohlenstoffmolekül auch innere Energie übertragbar ist, so ersieht man unter Berücksichtigung der zahlreichen Freiheitsgrade und der Temperatur, dass der fehlende Energiebetrag innerhalb weniger Stösse zur Verfügung steht.

Von Jost[1]) war die Ausbeute der HBr-Bildung in Abhängigkeit von der Wellenlänge untersucht worden. Er hatte ebenfalls mit den Linien 546 und $578\ \mu\mu$ gearbeitet (die Konvergenzstelle des Br_2 liegt bei 5107 Å) und gefunden, dass sich die Quantenausbeute nur wenig ändert. Sie sinkt auf annähernd die Hälfte gegenüber dem Kontinuum. Infolge der geringen Konzentration und der Einfachheit der Moleküle kommt hier eine Aufnahme von Energie, die gross genug wäre, um das angeregte Brommolekül über die Konvergenzstelle zu bringen, nicht in Frage. Da eine Reaktion $Br_2' + H_2 \rightarrow HBr + H + Br$ aus energetischen Gründen auch nicht in Frage kommt, so folgt aus

[1]) W. Jost, Z. physikal. Ch. **134**, 92. 1928.

den Ergebnissen von JOST, dass unter seinen Versuchsbedingungen das angeregte Brommolekül fast bei jedem Stosse in 2 normale Bromatome zerfällt.

Zusammenfassung.

Es wird die Abhängigkeit der Quantenausbeute der Reaktion zwischen Äthylenjodid und Jod in Lösung von Tetrachlorkohlenstoff untersucht. Im Bandengebiet geht die Reaktion erheblich langsamer vonstatten als im Kontinuum. Für die Wellenlängen 546 und 578 $\mu\mu$ beträgt der Faktor etwa ein Sechstel gegenüber der Geschwindigkeit im Kontinuum. Die Ergebnisse werden diskutiert.

Berlin, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Beziehungen zwischen Konstitution und Spektren der Porphyrine.

Von

Harry Hellström.

(Aus dem Biochemischen Institut der Universität Stockholm.)

(Mit 3 Figuren im Text und 5 Abb. auf einer Tafel.)

(Eingegangen am 21. 2. 31.)

Einleitung.

Die Lösungen organischer Stoffe geben bekanntlich meistens Spektren, die durch eine relativ kleine Anzahl oft sehr breiter und verwaschener Banden ausgezeichnet sind. Solche Spektren sagen nicht viel über die Konstitution der Moleküle aus. Doch sind schon längst Versuche gemacht, Gesetze zu finden, die das Verhalten des Spektrums in bezug auf die Veränderungen im Molekül erklären könnten. Etwas weiter scheint man durch Untersuchung organischer Verbindungen in Dampfform zu gelangen. Auf diesem Wege hat z. B. Henri[1]) Linienserien im Spektrum gefunden und daraus die Trägheitsmomente zu berechnen versucht. Obwohl man noch keine näheren Schlüsse über die Entstehung des Spektrums der komplizierten organischen Moleküle ziehen kann, scheint es jedoch nicht ohne Wert zu sein, die Eigenschaften solcher Spektren auch von gelösten Stoffen eingehender zu studieren. Die Bedingung einer exakten Messung der Wellenlängen ist allerdings in diesem Falle niemals erfüllt, was eine Untersuchung sehr erschwert, es gibt aber Stoffgruppen, die in dieser Hinsicht besonders günstig sind.

Die Spektren der Porphyrine sind durch ihren Reichtum an verhältnismässig scharfen Banden ausgezeichnet. Sie sind daher für eine Untersuchung geeignet, weil sie so viele Variationsmöglichkeiten im

[1]) Henri, C. r. 174, 177. 1922.

Molekül besitzen und die chemische Konstitution von H. FISCHER so weitgehend geklärt ist.

Da schon durch andere Forscher, besonders H. FISCHER, die Porphyrinspektren genau gemessen sind, um sie ausser durch die übrigen physikalischen Konstanten noch durch die Spektren zu charakterisieren, so ist die Absicht in dieser Arbeit nur auf einige Einzelheiten in den Spektren hinzuweisen und besonders die Beziehungen der Fluorescenzeigenschaften zur Konstitution zu berücksichtigen.

Methodik.

Die verwendeten Substanzen waren eine Anzahl Porphyrine mit verschiedenen Seitenketten, wie Ätioporphyrin, Meso-, Deutero- und Protoporphyrin. Zum Vergleich wurden auch einige Methene und eine Pyrrolcarbonsäure untersucht[1]). Die meisten Spektren wurden in einem Zeiss-Gitterspektrographen visuell ausgemessen; nur einige wurden photographiert und das Spektrum auf der photographischen Platte in Form einer Photometerkurve ausgewertet. Es zeigte sich nämlich, dass infolge Kontrastwirkung bei der visuellen Messung schmale Banden, die sehr eng aneinander lagen, für das Auge als gut abgegrenzte Banden erschienen, während sie in der Photometerkurve nur als kleine Ausbuchtungen sichtbar wurden; d. h. sie lieferten keine einzelne Maxima. — In einem Falle, wo man diese Kontrastwirkung zur Hilfe nimmt, stört der Index (das Haarkreuz) auf den man einstellt. Um dies zu vermeiden wurde eine Einrichtung am Spektrographen etwas abgeändert. Er ist mit einem Spalt auf dem vorderen Teil des Fernrohres versehen, der bei Beleuchtung ein rechteckiges Bild im Gesichtsfeld gibt. Davon wurde soviel abgeschirmt, dass ein spaltförmiges Bild von derselben Breite wie die Banden erscheint. Durch Verstellen des Beleuchtungsspiegels für den Spalt konnte der Index beliebig geschwächt werden. Natürlich ist für die Weiterbehandlung der Banden (z. B. die Bestimmung der Extinktionskoeffizienten) nur die objektive Darstellung massgebend. Die Wellenlängentrommel ist in Å geteilt und lässt eine Schätzung auf $^1/_{10}$ Å zu. Wegen der geringen Schärfe der Banden kann jedoch höchstens auf 1 Å abgelesen werden, besonders in den Bandengruppen können grosse Fehler bis auf 10 Å in Parallelbestimmungen vorkommen.

---

[1]) Herrn Geheimrat Prof. HANS FISCHER danke ich auch hier bestens für die mir zur Verfügung gestellten Präparate.

Die Fluorescenzspektren wurden mit einer RAMAN-Apparatur aufgenommen. Als Lichtquelle diente eine Quecksilberlampe, deren Licht mit Hilfe eines elliptischen Spiegels und einer Zylinderlinse im Bestrahlungsgefäss konzentriert wurde (Fig. 1). Besonders die Linse erhöht die Stärke des Streulichtes beträchtlich. Um dieses Licht noch mehr zu verstärken, war die rückwärts liegende Wand des Gefässes versilbert, wodurch das Primärlicht gegen die Mitte des Rohres zurückreflektiert wurde. Diese Apparatur besitzt eine so grosse Lichtstärke, dass eine Expositionszeit von 15 bis 30 Minuten ausreichte, um das Fluorescenzspektrum in genügender Stärke zu erhalten.

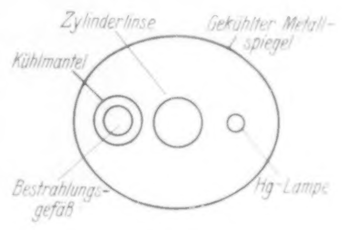


Fig. 1.

Chemische Struktur und Spektraltypen.

Hier soll zuerst eine kleine Übersicht über die Porphyrinstruktur und das allgemeine Aussehen der Porphyrinspektren gegeben werden, wie sie in der Literatur angegeben sind[1]).

Für die Porphyringruppe ist die Verkettung von vier Pyrrolkernen durch vier Methinbrücken charakteristisch (Fig. 2). Die in Figur mit A und B bezeichneten Seitenketten charakterisieren dann die verschiedenen Porphyrine. Wenn sowohl A als B eine Äthylgruppe bedeutet, so hat man Ätioporphyrin vor sich. In Meso-, Deutero- und Protoporphyrin bezeichnet B die Gruppe $CH_2CH_2CO_2H$, A bzw. C_2H_5, H, $CHCH_2$. Die Porphyrine können mit Säuren Salze geben, die carboxylhaltigen vereinigen sich auch mit Basen. Sie vereinigen sich weiter mit Metallen unter Bildung von Komplexverbindungen, die schon in starken Säuren wieder in Porphyrin und Metallsalz zerfallen.

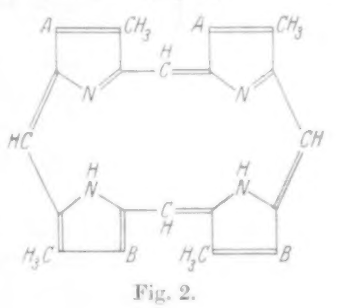


Fig. 2.

Die Spektren der Porphyrine kann man in drei Typen einteilen: Den neutralen, sauren und alkalischen Typus, je nachdem die Porphyrine in neutralen, sauren oder alkalischen Lösungsmitteln gelöst

[1]) Für freundliche Hinweise möchte ich auch hier Herrn Dr. K. ZEILE bestens danken.

sind. Die neutralen Spektren sind alle von demselben allgemeinen Typus: Eine ziemlich gut begrenzte Bande im Rot, zwei diffuse Banden im Grün und eine breite Bande im Blau. Durch Veränderungen in den Seitenketten erleiden die Absorptionsspektren keine prinzipiellen Änderungen, sondern nur mehr oder weniger grosse Verschiebungen. Die sauren Spektren sind sehr veränderlich. Nur in starken Säuren liefern die Porphyrine einen einheitlichen Spektraltypus: Zwei Banden, wovon die eine im Orange oder Gelb, die andere und stärkere im Grün liegt. Die essigsauren Lösungen geben Spektren mit mehreren ungefähr gleichstarken Banden. Die alkalischen Spektren gleichen mehr den neutralen; sie sind aber sehr verwaschen und im allgemeinen rotwärts verschoben.

Die Porphyrinspektren.

Der neutrale Typus: Eine nähere Untersuchung des Porphyrinspektrums zeigt, dass einige der Banden „Struktur" besitzen. Diese Struktur tritt nur dann hervor, wenn Schichtdicke und Konzentration geeignet gewählt werden. In grosser Konzentration werden auch sehr schwache Banden sichtbar, so dass im günstigsten Falle bis zu 20 Banden gemessen werden können. Ihre Breiten sind alle ungefähr gleich und betragen auf der halben Höhe des Gipfels in der Photometerkurve gemessen ungefähr 25 Å. In der Tabelle 1 sind die Messresultate für einige Porphyrine in Ätherlösung mitgeteilt. Aus der Tabelle geht hervor, dass die spektralen Veränderungen relativ klein sind im Vergleich der Bandenbreite. Unter den hier aufgeführten Porphyrinen zeigt das Protoporphyrin mit zwei ungesättigten Seitenketten die grösste Abweichung. Hier macht sich auch eine Bandenverbreiterung besonders bemerkbar. Im ultravioletten Gebiet liegen zwei breite Banden von grosser Intensität, die für Ätioporphyrin den Werten 3687 und 3922 Å zukommen. Fig. 1, Tafel 1 zeigt die Spektren von Ätio- und Deuteroporphyrin in Ätherlösung.

Alle bisher untersuchten Porphyrine zeigen eine rote Fluorescenz. Wie das charakteristische Porphyrinspektrum scheint auch die Fluorescenz eng mit dem Vorhandensein des Porphyrinringes zusammenzuhängen. Sie tritt sowohl in ätherischer als auch in saurer und alkalischer Lösung auf, nicht aber in den Metallkomplexverbindungen. (Ein Ätioporphyrin-*Cu*-Komplexsalz, das ich in kleinem Massstabe hergestellt habe, zeigte eine schwache Fluorescenz, die jedoch von nicht umgesetztem Porphyrin herrührte, da in sehr dicker Schicht der Rotstreifen des Porphyrins noch sichtbar war. Die Fluorescenzeigenschaft

Tabelle 1.

Nr.	Ätherlösung von							
	Ätioporphyrin		Deuteroporphyrin		Mesoporphyrin		Protoporphyrin	
	λ in Å	ν	λ in Å	ν	λ in Å	ν	λ in Å	ν
19	4825	20720	4816	20758	4830	20698	4882	20478
18	4874	20511	4858	20566	4878	20494	4928	20287
17	4925	20299	4916	20336	4930	20278	4975	20095
16	4981	20071	4970	20115	4986	20051	5038	19844
15	5029	19879	5015	19935	5035	19855	5097	19614
14	5071	19714	—	—	5078	19688	—	—
13	5148	19420	—	—	5154	19397	—	—
12	5212	19181	5203	19214	5218	19159	—	—
11	5255	19024	5242	19071	5263	19095	5330	18757
10	5298	18870	5291	18895	5304	18848	5360	18652
9	5358	18659	—	—	5363	18641	—	—
8	5452	18336	—	—	5458	18317	—	—
7	5593	17874	5578	17926	5600	17852	—	—
6	5675	17616	5661	17660	5683	17591	5765	17341
5	5742	17411	5730	17447	5750	17387	5831	17145
4	5790	17266	—	—	5797	17246	—	—
3	5961	16771	5950	16802	5969	16749	6049	16527
2	6122	16330	6108	16367	6135	16295	—	—
1	6222	16068	6214	16186	6233	16039	6328	15798

gibt ja eine empfindliche Methode, um schon winzige Mengen nachzuweisen.) Eine Ausnahme macht Chlorophyll, das Magnesium komplex an dem Stickstoff des Porphyrinkernes gebunden enthält und doch starke Fluorescenz zeigt.

Fluorescenzspektren wurden von Mesoporphyrin in Ätherlösung und in salzsaurer Lösung aufgenommen und sind in Fig. 4 bzw. 3, Tafel 1 wiedergegeben. Die Wellenlängenzahlen sind in der Tabelle 2 angeführt. Die Emissionsbanden gleichen den Absorptionsbanden in

Tabelle 2.

Fluorescenzspektrum von Mesoporphyrin in					
Äther			*HCl*		
λ in Å	ν	Int.[1])	λ in Å	ν	Int.[1])
5975	16710	1	5987	16698	10
6125	16310	3	6157	16237	5
6245	16010	10	6530	15310	8
6355	15730	3			
6525	15320	5			
6750	14800	3			
$>$7700	$<$13000	5			

[1]) Geschätzte Intensität in willkürlichen Einheiten 10 : 1.

bezug auf Schärfe. In der Reproduktion sind das Absorptions- und Fluorescenzspektrum übereinander reproduziert, wodurch die Korrespondenz der beiden Spektren deutlich hervorgeht. Der erste Rotstreifen im Absorptionsspektrum entspricht der stärksten Fluorescenzbande. Die zwei kurzwelligeren Fluorescenzbanden fallen mit den zwei folgenden Absorptionsbanden zusammen. Weiter entsprechen die drei Banden von grösserer Wellenlänge Spiegelbildern von den Absorptionsbanden 2, 3 und 4, wenn die Spiegelebene in den ersten Rotstreifen des Absorptionsspektrums gelegt wird[1]).

Tabelle 3.

Mesoporphyrin in 25% *HCl*		
λ in Å	ν	Intensität[2]
4018	24881	20
5040	19836	1
5105	19583	1
5250	19042	1
5460	18310	6
5520	18111	6
5710	17508	3
5920	16887	3

Der saure Typus: Das salzsaure Mesoporphyrin gibt einen aus vier ziemlich starken und wenigstens drei sehr schwachen (in der Figur nicht sichtbaren) Streifen bestehendes Absorptionsspektrum (Fig. 2, Tafel 1) Tabelle 3. Im Vergleich mit dem neutralen Typus sind die Banden viel breiter, mehr verwaschen und der sichtbare Teil blauwärts verschoben. Die zwei stärksten liegen sehr eng aneinander, so dass die Begrenzung jeder der beiden Streifen nur schwach angedeutet ist. Die Absorptionsstelle im Ultraviolett, die in den neutralen Spektren flach verläuft, wird in der sauren Lösung schärfer begrenzt und gegen die längeren Wellen verschoben. Das Fluorescenzspektrum ist auch in demselben Masse wie das Absorptionsspektrum gegen Blau verschoben. Die Rotverschiebung des Emissionsspektrums gegen das letztere macht sich mehr bemerkbar in dem sauren Mesoporphyrinspektrum wie im Ätherspektrum. Bemerkenswert ist das Verhalten

[1]) Leider ist mir eine Arbeit von Aharoni und Dhéré (C. r. **190**, 1499 bis 1501. 1930) entgangen, in der über ein Fluorescenzspektrum von Ätioporphyrin berichtet wird. Dass sie viel mehr Banden von kürzerer Wellenlänge gefunden haben, dürfte wohl durch die verschiedene Erregungslichtquelle erklärt werden können (vgl. S. 355).

[2]) In Einheiten 20 : 1 angegeben.

der Bandenintensitäten bei der Emission und Absorption. Während im Ätherspektrum der erste Rotstreifen einer der intensivsten ist, so ist in der HCl-Lösung die der stärksten Emissionsbande entsprechende Absorptionsbande sehr schwach.

Die alkalischen Spektren sind wegen der Unschärfe der Banden noch nicht in Angriff genommen. Hier sollen nur die Messresultate für Mesoporphyrin in verdünntem KOH mitgeteilt werden.

Mesoporphyrin in KOH.

λ in Å
4940—5120
5120—5200
5356—5510
5626
5668
5750
6175
6296

Die alkalischen Lösungen zeigen auch eine rote Fluorescenz. An dieser Stelle soll die interessante Beobachtung von H. Fink[1]) mitgeteilt werden, dass die Stärke der Fluorescenz von p_H abhängig ist und in der Nähe des isoelektrischen Punktes ein Minimum besitzt, und weiter auch die Lage der Seitenketten zueinander auf die Form der p_H-Fluorescenzkurve grossen Einfluss ausübt.

Temperatureffekt.

Ein Einfluss der Temperatur ist von Fischer beobachtet worden[2]). Bei Temperatursteigerung findet eine Bandenverschiebung nach Rot statt. Um die Erscheinung deutlich hervorzubringen, wurde Ätioporphyrin in geschmolzenem Paraffin gelöst und bei verschiedenen Temperaturen photographiert. Dabei konnte teils eine geringe Bandenverbreiterung, teils eine kräftige Rotverschiebung beobachtet werden. Fig. 5, Tafel 1 zeigt einen dieser Versuche, in dem die Temperatur von 55° bis 220° gesteigert wurde (vgl. Tabelle 4). Hervorzuheben ist das besondere Verhalten der Banden. In den vorher besprochenen Fällen einer Bandenverschiebung (durch verschiedene Seitenketten) zwischen Ätioporphyrin und Protoporphyrin sind die Differenzen der korrespondierenden Banden in Frequenzeinheiten gerechnet innerhalb der Ablesungsfehler konstant. Der durch die Temperatur hervor-

[1]) H. Fink, Bioch. Z. **211**, 65. 1929. Naturw. **18**, 16. 1930. [2]) Lieb. Ann. **473**, 225. 1929.

gerufene Effekt zeigt eine deutliche Abhängigkeit der Wellenlänge, indem die grösste Verschiebung dem Rotstreifen zukommt, und dann für die folgenden Banden mit abnehmender Wellenlänge die Differenzen abnehmen.

Tabelle 4.

Ätioporphyrin in geschmolzenem Paraffin				
bei 55°		bei 165°		Differenz
λ in Å	ν	λ in Å	ν	$\Delta\nu_*$
5286	18913	5296	18887	36
5696	17551	5728	17453	98
6253	15908	6296	15879	109

Die Methenspektren.

Die oben beschriebenen Spektren beziehen sich alle auf Porphyrine, d. h. vier Pyrrolkerne durch Methinbrücken zu einem Porphyrinring vereinigt. Von besonderem Interesse ist dann auch das spektroskopische Verhalten der Methene, die aus zwei durch eine Methingruppe verknüpften Pyrrolkernen bestehen. Sie entsprechen also einem halben Porphyrinmolekül. Diese Verbindungen, deren Farbe im festen Zustande sehr wechselt (von dunkelrot bis hellgelb), geben alle hellgelbe Lösungen, von denen einige grüne Fluorescenz zeigen. Wie bei den Porphyrinen ändert sich das Spektrum wenig mit Änderungen in den Seitenketten; die Verschiebungen sind doch hier etwas grösser. Sie geben eine einzige Bande im Gebiet 4400 bis 3900 Å, die sehr intensiv ist. In salzsaurer Lösung wird diese Bande wie die ultraviolette Bande bei den Porphyrinen schärfer begrenzt und zeigt in gewissen Fällen eine Tendenz zur Aufspaltung in zwei. Die Methene sind im übrigen Teil des sichtbaren Spektrums sowie im Ultraviolett durchlässig. Hier soll auch ein Spektrum von einer Pyrrolcarbonsäure (3, 4-Dimethyl-5-carbäthoxypyrrol) erwähnt werden. Sie gibt in Ätherlösung eine breite Bande von grosser Intensität bei 2700 Å.

Das Molekül ist so kompliziert, dass Schlüsse in bezug auf den Mechanismus der Bandenerzeugung nicht ohne weiteres gezogen werden können. Wenn auch gewisse Regelmässigkeiten aufzutreten scheinen, so können sie von einem Zufall bedingt sein und die Richtigkeit einer Deutung in der einen oder anderen Richtung ist ziemlich zweifelhaft. Wenn ich hier trotzdem eine Deutung der Messergebnisse vorschlage, bin ich mir der oben erwähnten Unsicherheit ganz bewusst.

Die in Fig. 3 gegebene Darstellung eines Bandenschemas bezieht sich auf die Ätherlösung des Mesoporphyrins. Die fünf ersten Banden werden hier wohl zweckmässig als Grundbanden und ihre Schwingungszahlen als Grundfrequenzen bezeichnet. Die weiteren Banden 6 bis 19 lassen sich dann als Kombinationsbanden erklären. Aus der Figur sieht man, dass zu jeder der fünf Grundbanden zwei Kombinationsbanden gehören, die eine mit einer Frequenz von ungefähr 1600, die andere ungefähr 2900 bis 3040. Eine noch höhere Kombinationsfrequenz (3300) kann zwischen den Banden 1, 3, 4, 5 und 13, 16, 18, 19 angenommen werden. Die genannten Frequenzdifferenzen 1600 und 3000 treten hier fünfmal auf. Man könnte sie folglich als Schwingungen gewisser Gruppen des Moleküls im Sinne des Raman-Effektes

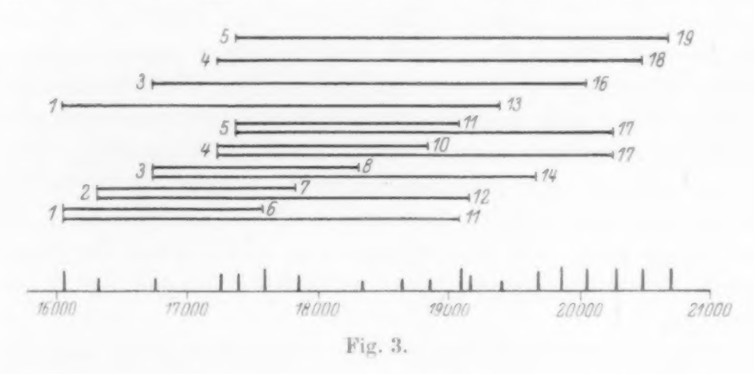


Fig. 3.

auffassen. Auffallend ist die nahe Übereinstimmung mit der für die $C-H$-Gruppe als charakteristisch angenommene Frequenz 2900 bis 3000, die in verschiedenen Verbindungen etwas verschieden ist. Im Benzol findet man die Frequenz 3050, in den aliphatischen Verbindungen 2890 bis 2920. Die Frequenz 1600 stimmt mit derjenigen einer doppelten Kohlenstoffbindung überein. Endlich kann die Frequenz 3300 der $N-H$-Gruppe zugeordnet werden. Es ist dann sehr naheliegend anzunehmen, dass eben die Methinbrücken die schwingungsfähigen $C-H$-Gruppen sind, die die Kombinationsbanden zwischen 2900 bis 3000 liefern. Von den vier Stickstoffatomen sind zwei mit Wasserstoffatomen verbunden, welche die Frequenz 3300 liefern könnten. Schwieriger ist es die Frequenz 1600 zu erklären. Es gibt zwar mehrere Doppelbindungen im Molekül, die jedoch wahrscheinlich nicht in Frage kommen, da man sonst erwarten müsste, dass auch die einfachen Bindungen auftreten würden. Eine Möglichkeit

wäre, die zwei Kohlenstoffdoppelbindungen in einem der vier Pyrrolkerne, die direkt mit Kohlenstoff im Porphinring verbunden sind, für die Frequenz verantwortlich zu machen.

Die Frage ist weiter, wie die fünf Grundbanden erklärt werden können. Im allgemeinen rühren Absorptionsbanden im sichtbaren und ultravioletten Teil des Spektrums von Elektronensprüngen her, die von der Rotation überlagert sind. Das Gebiet der reinen Rotationsbanden ist hauptsächlich das langwelligste Ultrarot. Man sollte folglich vermuten, dass die oben genannten fünf Banden Elektronenschwingungsbanden wären. Es liegt aber auch eine andere Möglichkeit vor. Das charakteristische Spektrum eines Porphyrins ist immer eine Eigenschaft des Porphinringes. Grosse Veränderungen des Spektrums kommen nur bei Eingriffen im Porphinkern vor. Man kann annehmen, dass je zwei Atome des Ringes Schwingungen gegeneinander ausführen. Wegen des symmetrischen Baues sollen alle Schwingungen in derselben Phase sein, wodurch die einzelnen Schwingungsquanten sich zu einem verhältnismässig grossen Lichtquant addieren, der als Fluorescenzband oder Absorptionsstreifen auftritt, je nachdem das Molekül von dem erregten Zustande in den Grundzustand übergeht oder erregt wird. Die vier übrigen viel schwächeren Grundbanden können durch die verschiedenen Valenzbetätigungen der *N*-Atome entstehen.

Die intensive Absorptionsstelle im Ultraviolett würde dagegen aus einem nicht aufgelösten Bandensystem bestehen, die von einem Elektronensprung herrühre. Diese würde weiter dem Methenspektrum und die Absorptionsstelle der Pyrrolcarbonsäure entsprechen. In diesem Falle wäre jene Absorption auf das konjugierte System des Pyrrolkerns zurückzuführen.

Die eben angeführten Betrachtungen über die Einteilung des Spektrums in Grundbanden und Kombinationsbanden werden dadurch gestützt, dass im Fluorescenzspektrum bisher nur Banden entsprechend den ersteren gefunden wurden. Im folgenden wird systematisch mit monochromatischem Licht von den Wellenlängen, die den Absorptionsbanden entsprechen, gearbeitet. Durch einen einfachen Versuch kann gut gezeigt werden, wie eben die absorbierten Wellenlängen die Fluorescenz erregen. Wird ein starkes Spektrum auf eine Küvette projiziert, die eine Ätherlösung von Porphyrin enthält, so beobachtet man senkrecht gegen den Strahlengang das ganze Absorptionsspektrum als rot fluorescierende Banden.

Zusammenfassung.

Die Absorptions- und Fluorescenzspektren einiger Porphyrine wurden in Ätherlösung und salzsaurer Lösung untersucht. Es wurde darauf hingewiesen, dass einige breite Banden als Bandengruppen von mehreren dicht aneinander liegenden Banden aufgefasst werden können. Der Einfluss der Temperatur auf das Absorptionsspektrum von Ätioporphyrin in geschmolzenem Paraffin wurde untersucht. Der allgemeine Charakter der Methenspektren wurde zum Vergleich mit den Porphyrinspektren besprochen. Weiter wurde eine Deutung der Porphyrinspektren diskutiert.

Über die Temperaturabhängigkeit katalytisch beschleunigter Folgereaktionen.

Von

H. Dohse.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 5. 3. 31.)

Es wird theoretisch der Verlauf einer heterogenen zweistufigen Folgereaktion untersucht und das zu erwartende Temperaturdiagramm angegeben.

Vor einiger Zeit konnte gezeigt werden, dass der Methanolzerfall an Zinkoxyd eine Folgereaktion ist, die in zwei Stufen verläuft[1]). Trägt man bei einstufigen katalytischen Reaktionen, die nach der nullten Ordnung verlaufen, den Logarithmus der umgesetzten Menge gegen $\frac{1}{T}$ auf, so resultiert wegen der Gültigkeit der ARRHENIUSschen Gleichung

$$\frac{d \log c}{d \frac{1}{T}} = \frac{d \log k}{d \frac{1}{T}} = -\frac{Q}{R}$$

eine gerade Linie. Hierin bedeutet c die in der Zeiteinheit zersetzte Menge, k die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante und Q die Aktivierungswärme. Wir zeigten nun rein schematisch und qualitativ, dass im Falle einer Folgereaktion beim Auftragen von $\log c$ gegen $\frac{1}{T}$ keine gerade, sondern eine gegen den Nullpunkt des Koordinatensystems konkav gebogene Linie resultiert[2]). Da dies ein Kennzeichen für heterogene Folgereaktionen ist, die wir wahrscheinlich bei den meisten komplizierten katalytischen Prozessen vor uns haben, scheint es uns nicht unwichtig, die Temperaturabhängigkeit dieser Prozesse kurz etwas genauer zu untersuchen und rein theoretisch die Charakteristika der Kurven zu zeigen, die man auf Grund der bisherigen Vorstellungen über Reaktionsgeschwindigkeit zu erwarten hat.

Wir stellen uns folgende ideale katalytische Reaktion vor, die im wesentlichen mit dem von uns untersuchten Methanolzerfall übereinstimmt:

In dem Gase 𝔄 befindet sich eine gewisse Menge Kontakt. 𝔄 wird von den aktiven Stellen dieses Kontaktes so stark adsorbiert, dass

[1]) H. DOHSE, Z. physikal. Ch. (B) 8, 159. 1930. [2]) Loc. cit., S. 164.

immer alle Zentren besetzt sind. Dieses adsorbierte $\mathfrak{A}$ zerfällt monomolekular in $\mathfrak{B}$. $\mathfrak{B}$ bleibt weiterhin an den aktiven Stellen adsorbiert und zerfällt alsdann weiter monomolekular in C. C hat nun eine so geringe Adsorptionsaffinität zum Kontakt, dass es sofort nach dem Entstehen ersetzt wird durch eine $\mathfrak{A}$-Molekel aus dem Gasraum oder aus der inaktiven Oberfläche. Die Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion

$$\mathfrak{A} \rightarrow \mathfrak{B}$$

sei a und für die Reaktion

$$\mathfrak{B} \rightarrow C$$

sei b. Die Zahl der aktiven Stellen sei z. Die Konzentration von $\mathfrak{A}$ am Kontakt sei A, die von $\mathfrak{B}$ sei B. Dann lauten die Differentialgleichungen[1]) der Geschwindigkeit

$$\left| -\frac{dA}{dt} \right| = aA = \left| +\frac{dB}{dt} \right|$$

$$\left| -\frac{dB}{dt} \right| = bB = \left| +\frac{dC}{dt} \right| = \left| +\frac{dA}{dt} \right| .$$

Überlegt man sich diese Vorgänge, so sieht man, dass zu Beginn des Versuches die Oberfläche nur mit $\mathfrak{A}$-Molekeln belegt ist, dann nimmt die Konzentration von $\mathfrak{A}$ so lange ab, bis

$$\left| -\frac{dA}{dt} \right| = \left| +\frac{dA}{dt} \right| = \left| -\frac{dB}{dt} \right| = \left| +\frac{dB}{dt} \right| ,$$

d. h. es stellt sich ein durch diese Gleichung gekennzeichneter stationärer Zustand ein. Durch den Kontakt wird pro Zeiteinheit eine konstante Menge C geliefert. Die Gleichung dafür findet man folgendermassen:

$$A + B = z$$

$$\left| -\frac{dB}{dt} \right| = \left| +\frac{dB}{dt} \right| = aA = b \cdot B$$

$$B = z \cdot \frac{a}{a+b}$$

$$\frac{dC}{dt} = b \cdot B = z \cdot \frac{ab}{a+b} .$$

[1]) In diesen Gleichungen ist durch die Differentiale $\left| -\frac{dA}{dt} \right|$ und $\left| -\frac{dB}{dt} \right|$ nur die Abnahme und durch $\left| +\frac{dA}{dt} \right|$ und $\left| +\frac{dB}{dt} \right|$ nur die Zunahme von A und B ausgedrückt.

Im statischen System gilt diese Gleichung bei den vorgegebenen Verhältnissen erst, wenn sich der stationäre Zustand eingestellt hat. Misst man hingegen, wie das von uns getan wurde, im strömenden Gas, so wartet man ja mit dem Beginn der Messung eo ipso, bis das den Kontakt verlassende Gas eine konstante Zusammensetzung hat, d. h. bis sich der stationäre Zustand eingestellt hat.

Dann berechnet sich die in der Zeit τ produzierte Menge C zu

$$C = z\tau \cdot \frac{a \cdot b}{a + b}$$

$$\ln C = \ln z\tau + \ln a \cdot b - \ln a + b.$$

Differentiieren wir diese Gleichung bei konstantem τ nach $\frac{1}{T}$ und beachten, dass nach ARRHENIUS

$$-R\frac{d \ln a}{d\frac{1}{T}} = Q$$

gleich der Aktivierungsenergie der ersten Stufe und

$$-R\frac{d \ln b}{d\frac{1}{T}} = q$$

gleich der Aktivierungswärme der zweiten Stufe ist, so erhalten wir:

$$\frac{d \ln C}{d\frac{1}{T}} = -\frac{Q}{R} - \frac{q}{R} - \frac{\partial \ln a + b}{\partial\frac{1}{T}}$$

Nehmen wir an, dass Q ungleich q ist und dass bei einer bestimmten Temperatur T' $a = b$ ist, so gibt es drei ausgezeichnete Gebiete der Funktion

$$\ln C = f\left(\frac{1}{T}\right).$$

In dem Gebiet, wo $a \gg b$ ist, vereinfacht sich die Gleichung zu

$$\frac{d \ln C}{d\frac{1}{T}} = \frac{d \ln b}{d\frac{1}{T}} = -\frac{q}{R},$$

in dem Gebiet $b \gg a$ gilt

$$\frac{d \ln C}{d\frac{1}{T}} = \frac{d \ln A}{d\frac{1}{T}} = -\frac{Q}{R}.$$

An dem Punkt, wo $a = b$ ist, gilt:

$$C = z\tau \cdot \frac{a \cdot b}{a + b} = z\tau \frac{a}{2}.$$

Wählen wir die Zeit unserer Messung so, dass hier $z\tau = 1$ ist, so wird für diesen einzelnen Punkt $[C] = \left[\frac{a}{2}\right]$. Weiterhin lässt sich zeigen, dass an diesem Punkt die zweite Ableitung von $\ln C$ nach $\frac{1}{T}$ einen Extremalwert besitzt oder, was dasselbe ist, dass die dritte Ableitung den Wert Null hat.

Bezeichnen wir die Ableitungen von a und b nach $\frac{1}{T}$ durch Striche, so ist

$$\frac{d \ln C}{d \frac{1}{T}} = -\frac{Q}{R} - \frac{q}{R} - \frac{a' + b'}{a + b},$$

$$\frac{d^2 \ln C}{d \left(\frac{1}{T}\right)^2} = -\frac{a'' + b''}{a + b} + \frac{(a' + b')^2}{(a + b)^2},$$

$$\frac{d^3 \ln C}{d \left(\frac{1}{T}\right)^3} = -\frac{(a''' + b''')}{a + b} + \frac{3(a'' + b'') \cdot (a' + b')}{(a + b)^2} - \frac{2(a' + b')^3}{(a + b)^3},$$

ferner ist
$$a' = -\frac{Q}{R} a, \quad a'' = \left(\frac{Q}{R}\right)^2 a, \quad a''' = -\left(\frac{Q}{R}\right)^3 a,$$
$$b' = -\frac{q}{R} b, \quad b'' = \left(\frac{q}{R}\right)^2 b, \quad b''' = -\left(\frac{q}{R}\right)^2 b;$$

setzt man dies ein, so ergibt sich für $a = b$

$$\frac{d^3 \ln C}{d \left(\frac{1}{T}\right)^3} = \mathbf{0}.$$

Wollen wir also aus dem $\ln C \Big/ \frac{1}{T}$-Diagramm der vorgegebenen zweistufigen Folgereaktion die Grösse der beiden Konstanten und die Aktivierungswärmen der beiden Stufen graphisch ermitteln, so sucht man am besten den Punkt der Kurve auf, an dem die Zunahme der Steigung am grössten ist. Das ist die Abszisse des Schnittpunktes der beiden gesuchten Geraden. Seine Ordinate ist um $\ln 2$ grösser als die Ordinate von $\ln C$ an dieser Stelle. Von diesem Schnittpunkt

aus legt man nun zwei asymptotische Gerade an die Kurve, die die Konstanten der beiden Stufen in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur wiedergeben (siehe die Figur). Dabei bleibt nur noch unbestimmt und der experimentellen Deutung vorbehalten, welche Konstante der ersten Stufe und welche der zweiten Stufe zuerteilt werden muss.

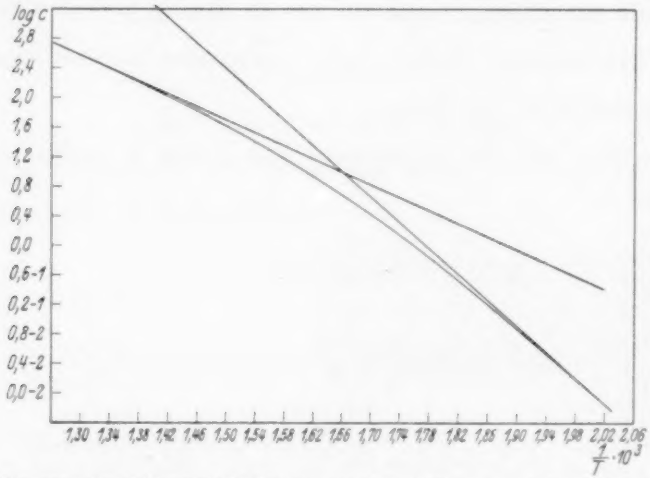


Fig. 1. Temperaturabhängigkeit der umgesetzten Menge und der beiden Geschwindigkeitskonstanten bei einer zweistufigen Folgereaktion.

Ludwigshafen a. Rh., Hauptlaborat. d. I. G. Farbenindustrie AG.

Über den Einfluss der Art der chemischen Bindung auf die Eigenschaften polarer Moleküle im Dampfzustande.

Von

K. Butkow.

(Eingegangen am 6. 3. 31.)

(Mit 4 Figuren im Text.)

Es wird gezeigt, dass die Dissoziationswärme polarer Moleküle (MX) beim Übergang von Ionenmolekülen zu Atommolekülen systematisch mit dem Wachsen des Ionisationspotentials des positiven Partners fällt und sich der Dissoziationswärme nichtpolarer Moleküle (X_2) nähert.

Die Energie des Zerfalls des Moleküls in Ionen wächst dabei monoton.

Das Produkt (pq) der Exponenten im Ausdruck der potentiellen Energie der Molekülkerne wächst mit dem Wuchs des Ionisationspotentials des positiven Partners.

Auch die Rosen-Meckesche Konstante verändert sich systematisch beim Übergang von Ionen- zu Atommolekülen.

Eine Tabelle der Dissoziationswärmen für CsX, RbX, KX, NaX, LiX, TlX, AgX und CuJ, welche teilweise auf spektroskopischen Bestimmungen, teilweise auf thermodynamischen Berechnungen beruht, wird zusammengestellt.

1. Der bestimmende Einfluss des Ionisationspotentials (I), des positiven Partners in dem Molekül und der Elektronenaffinität des negativen Partners (E) auf die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Moleküle ist neuerdings festgestellt[1]).

Von den Grössen I und E hängt z. B. die polare oder nichtpolare Bindung in Kristallen und in der Schmelze ab.

Wir bezeichnen ein Molekül als polares oder nichtpolares, je nachdem, ob es ein elektrisches Moment besitzt oder nicht[2]). Die polaren Moleküle wollen wir, gemäss dem Vorschlag von Franck und seinen Mitarbeitern in Ionenmoleküle und Atommoleküle einteilen[3]).

Die Grenze zwischen Ionen- und Atomgitter ist für einige Kristalle von Samuel und Lorenz[4]) angegeben. Dieselbe kann genauer angegeben werden, wenn man die Thallohalogenide einschliesst (Tabelle 1).

Tabelle 1 enthält einwertige Verbindungen MX (M = das Metall, $X = Cl$, Br oder J), welche in der Reihenfolge der wachsenden Ionisationspotentiale der Metalle (I_M) angeordnet sind. Die Grenze zwischen

[1]) F. London, Z. Physik **46**, 455. 1928. R. Samuel und L. Lorenz, Z. Physik **59**, 53. 1929 und andere. [2]) P. Debye, Z. Elektrochem. **34**, 450. 1928. [3]) J. Franck, H. Kuhn und G. Rollefson, Z. Physik **43**, 155. 1927. [4]) R. Samuel und L. Lorenz, loc. cit.

Tabelle 1 (in kcal pro Mol).

I_M	89·2	95·6	99·4	117·7	123·5	139·9	173·6	177·0
Metalle / Halogene	*Cs*	*Rb*	*K*	*Na*	*Li*	*Tl*	*Ag*	*Cu*
Cl								
Br				Ionengitter				Atomgitter
J								

den Ionen- und Atommolekülen liegt für die Chloride und Bromide zwischen *Ag* und *Cu*, dagegen für Jodide zwischen *Tl* und *Ag*.

Für gasförmige Moleküle wird die Grenze in Richtung kleinerer Ionisationspotentiale verschoben, da *AgX* und *TlX* in gasförmigem Zustand zu den Atommolekülen zu rechnen sind[1]).

Offenbar erleiden die Gasmoleküle grössere Deformationen, als die Moleküle der Kristallgitter, die mehr Symmetrie besitzen[2]).

Um die Wirkung der chemischen Bindung auf die Dissoziationswärme gasförmiger Moleküle *MX* beim absoluten Nullpunkte zu verfolgen, wurden thermodynamische Berechnungen für binäre Moleküle, für welche nicht genügend genaue Bestimmungen nach spektroskopischen Methoden vorliegen, ausgeführt. Die Zahlenwerte wurden nach einer früher veröffentlichten Methode[3]) berechnet.

Die erhaltenen Dissoziationswärmen (D_{MX}) und Sublimationswärmen (S_{MX}) beim absoluten Nullpunkt sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2 (in kcal pro Mol).

	CsCl	*CsBr*	*CsJ*	*RbCl*	*RbBr*	*RbJ*
S_{MX}	50·3	49·4	48·9	51·4	50·0	49·7
D_{MX}	104·3	93·4	77·7	103·3	92·3	75·9

	NaCl	*NaBr*	*NaJ*	*LiCl*	*LiBr*	*LiJ*
S_{MX}	60·7	52·5	51·4	50·7	49·0	53·5
D_{MX}	92·7	87·3	69·2	116·3	101·5	76·2

[1]) J. Franck und H. Kuhn, Z. Physik **43**, 164. 1927; **44**, 607. 1927. K. Butkow, Z. Physik **58**, 232. 1929. [2]) Vgl. K. Fajans, Z. Krist. **66**, 321. 1928. Die Existenz eines elektrischen Moments bei *TlJ* hat E. Wrede (Z. Physik **44**, 261. 1927) nachgewiesen, wobei das Moment kleiner als bei *KJ* ist. Elektrische Momente sind auch bei *NaJ*, *CsCl* und *RbBr* festgestellt. [3]) K. Butkow und A. Terenin, Z. Physik **49**, 865. 1928.

Die zur Berechnung nötigen Schwingungsquanten der Alkalihalogeniden sind einer Arbeit von BORN und HEISENBERG[1]) entnommen; für LiX sind sie nach der ROSEN-MECKEschen Regel berechnet. Die Sublimationswärmen beim absoluten Nullpunkt für Cs, Rb, Na und Li sind gleich bzw. 19·0[2]), 19·4[2]), 26·7[3]) und 40·8[4]) kcal pro Mol. Die Dissoziationswärmen von $AgCl$[5]) (71·6), $TlBr$[6]) (73·3) und $TlCl$[6]) (87·1) sind aus spektroskopischen Bestimmungen genau bekannt. Die Dissoziationswärme von TlJ kann man nach KUHNS Deutung[7]) aus seinem Absorptionsspektrum[6]) bestimmen.

Indem man von der kurzwelligen Grenze des diffusen Bandenspektrums von TlJ (75·3 kcal/Mol) den Mittelwert der einander nahen Anregungsenergien der Atome Tl (22·2) und J (21·6) abzieht, erhält man

$$D_{TlJ} = 75{\cdot}3 - 21.9 = 53{\cdot}4 \text{ kcal/Mol.}$$

Die Dissoziationswärmen von $AgBr$ (60) und AgJ (47) sind der Arbeit von FRANCK und KUHN[8]) entnommen. Die Dissoziationswärme

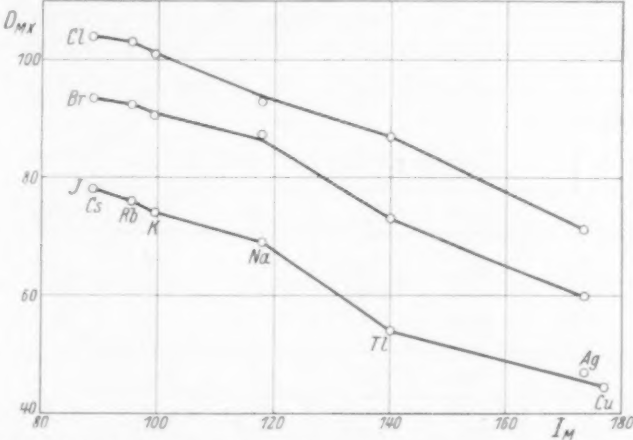


Fig. 1. Die Abhängigkeit der Dissoziationswärmen polarer Moleküle von der Art der chemischen Bindung[9]).

[1]) M. BORN und W. HEISENBERG, Z. Physik **23**, 408. 1924. Vgl. auch K. SOMMERMEYER, Z. Physik **56**, 548. 1929. [2]) H. ROWE, Phil. Mag. **3**, 534. 1927. [3]) R. LADENBURG und R. MINKOWSKI, Z. Physik **6**, 153. 1921. F. HABER und W. ZISCH, Z. Physik **9**, 302. 1922. W. H. RODEBUSH und TH. DE VRIES, J. Am. chem. Soc. **47**, 2488. 1925. M. WEINGEROFF, Z. Physik **45**, 416. 1927. [4]) H. HARTMANN und SCHNEIDER, Z. anorg. Ch. **180**, 275. 1929. [5]) BROOKS A. BRICE, Physic. Rev. **35**, 960. 1930. [6]) K. BUTKOW, loc. cit. [7]) H. KUHN, Z. Physik **63**, 458. 1930. [8]) J. FRANCK und H. KUHN, loc. cit. [9]) Die Dissoziationswärme KX hat mir Herr Dr. H. BEUTLER liebenswürdig mitgeteilt.

von CuJ (44) ist angenähert aus Untersuchungen der Atomfluorescenz[1]) von Cuproiodiddämpfen bekannt.

In der Fig. 1 ist die Abhängigkeit der Dissoziationswärme von der Art der chemischen Bindung gezeigt. (Die Abszissen sind Ionisationspotentiale der Metalle.)

Man sieht, dass die Dissoziationswärmen polarer Moleküle sich beim Übergange von Ionenverbindungen (CsX) zu Atomverbindungen (AgX, CuJ) vermindern und sich der Dissoziationswärme nichtpolarer Moleküle Cl_2 (58·4), Br_2 (45·2) und J_2 [35·2 kcal/Mol][2]) nähern.

Bemerkenswert ist, dass die Punkte für LiX und HX sich nicht in die Kurven der Fig. 1 einfügen, was wahrscheinlich auf das Fehlen oder die geringe Anzahl der Elektronen in den Schalen von H^+ und Li^+ zurückzuführen ist.

2. Aus den bekannten Dissoziationswärmen (in Atome) D_{MX} lässt sich leicht die Energie des Zerfalls in Ione (V_{MX}) berechnen:

$$V_{MX} = D_{MX} + I_M - E_X,$$

wo I_M das Ionisationspotential des Metalls und E_X die Elektronenaffinität zu dem Halogenatom ist. Die Werte V_{MX} sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 3 (in kcal pro Mol).

Salz	V_{MX}	Salz	V_{MX}	Salz	V_{MX}	Salz	V_{MX}
CsJ	85·9	RbJ	90·5	KJ	92·4	NaJ	105·9
$CsBr$	95·6	$RbBr$	100·9	KBr	102·9	$NaBr$	118·0
$CsCl$	102·5	$RbCl$	107·9	KCl	109·4	$NaCl$	119·4

Salz	V_{MX}	Salz	V_{MX}	Salz	V_{MX}
TlJ	117·4	AgJ	139·6	CuJ	140·0
$TlBr$	126·2	$AgBr$	146·6	—	—
$TlCl$	136·0	$AgCl$	154·2	—	—

Aus Fig. 2 ist zu ersehen, dass die Energie des Zerfalls in Ionen des Moleküls im Dampfzustande systematisch mit dem Anwachsen des Ionisationspotentials des Metalls wächst.

[1]) K. Butkow und A. Terenin, loc. cit. [2]) H. Kuhn, Z. Physik 39, 77. 1926. Es ist möglich, dass J_2 auch zu der Gruppe der schwach polaren Moleküle zu rechnen ist (siehe J. W. Williams, Physikal. Z. 29, 174. 1928).

3. Die Art der chemischen Bindung muss gleichfalls auf die Kurve der Potentialenergie der Atomkerne Einfluss haben.

Nehmen wir in erster Annäherung an, dass die Potentialenergie der Kerne (U) folgendermassen ausgedrückt wird:

$$U = -e^2\left(\frac{c_1}{r^p} - \frac{c_2}{r^q}\right),$$

wo e die Ladung des Elektrons, c_1 und c_2 Konstanten, r die Entfernung zwischen den Atomkernen des Moleküls sind.

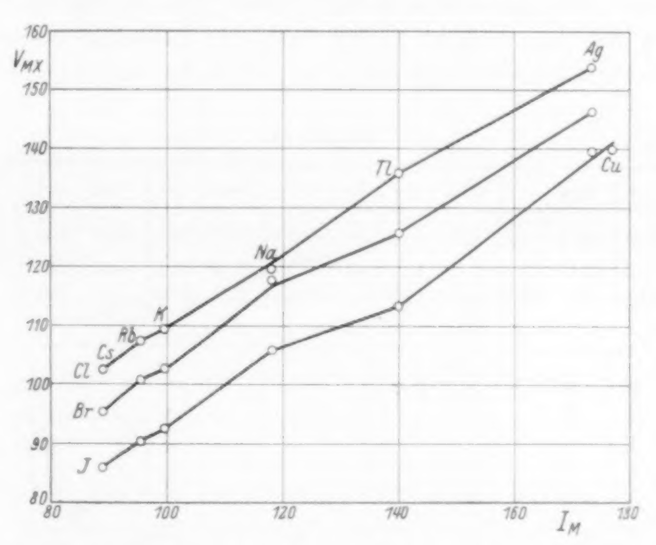


Fig. 2. Die Abhängigkeit von V_{MX} von der Art der chemischen Bindung.

Bezeichnen wir mit r_0 die Entfernung der Kerne in der Gleichgewichtslage und zerlegen wir U in eine Reihe, nach den Potenzen von $x = r - r_0$, so ist[1])

$$U = -D_{MX} + \varkappa x^2 + \cdots$$

wo
$$D_{MX} = \frac{e^2 c_1 (q-p)}{r_0^p q} \tag{1}$$

und
$$\varkappa = \frac{e^2 c_1 p (q-p)}{r_0^{p+2}} \tag{2}$$

[1]) R. Mecke, Z. Physik 42, 390. 1927.

Da $\varkappa$ die halbe Konstante der quasi-elastischen Kraft im Molekül ist, so erhalten wir aus (1) und (2)

$$pq = \frac{4\pi^2 \nu^2 \mu r_0^2}{D_{MX}},$$

wo ν die Schwingungszahl und μ die reduzierte Masse des Moleküls ist.

Das Produkt pq muss beim Übergang von Ionenmolekülen zu Atommolekülen anwachsen (für Ionenmoleküle ist $p=1$). Wirklich sieht man aus Tabelle 4 und Fig. 3, dass beim Übergang von CsX zu AgX wie das Produkt pq, so auch das Ionisationspotential des Metalls wachsen, wobei pq sich dem Werte für J_2 (54·7) nähert.

Tabelle 4.

Salz	pq	Salz	pq	Salz	pq	Salz	pq	Salz	pq	Salz	pq	Salz	pq
$CsCl$	12·7	$RbCl$	12·3	KCl	12·8	$NaCl$	13·8	$TlCl$	18·6	$AgCl$	24·1	CuJ	44·7
$CsBr$	13·5	$RbBr$	13·2	KBr	13·7	$NaBr$	15·0	$TlBr$	21·2	$AgBr$	22 (?)	J_2	54·7
CsJ	14·5	RbJ	14·7	KJ	14·8	NaJ	15·6	TlJ	27·5	AgJ	36·9		

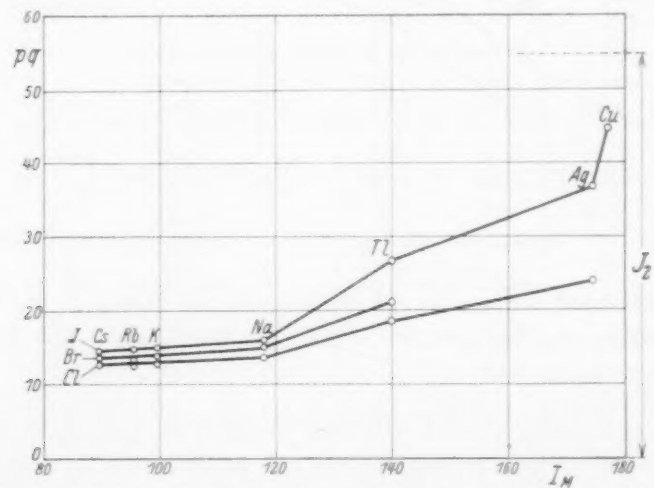


Fig. 3. Abhängigkeit des Produktes pq von dem Ionisationspotential des Metalls.

Vergleicht man den Wert von pq bei Molekülen mit gleichem M, so merkt man, dass diese Grösse beim Übergang von Chloriden zu Jodiden wächst, was durch Vergrösserung der Deformation des nega-

tiven Partners zu erklären ist[1]). Die zur Berechnung von pq erforderlichen Gleichgewichtsentfernungen (r_0) wurden für Ionenmoleküle wegen Fehlens spektroskopischer Bestimmungen, einer Arbeit von BORN und HEISENBERG[2]) entnommen; für Moleküle, welche im Gaszustand Atombindungen haben, wurden die r_0 aus den Angaben von GOLDSCHMIDT[3]) berechnet. Für Ionenmoleküle wurden statt D_{MX} die V_{MX} genommen.

4. ROSEN[4]) hat festgestellt, dass für die Moleküle O_2, S_2, Se_2, Te_2, N_2, As_2, Bi_2 und J_2 das Produkt ωZ, wo ω der Grundschwingungsquant des Moleküls und Z die Ordnungszahl sind, angenähert konstant ist.

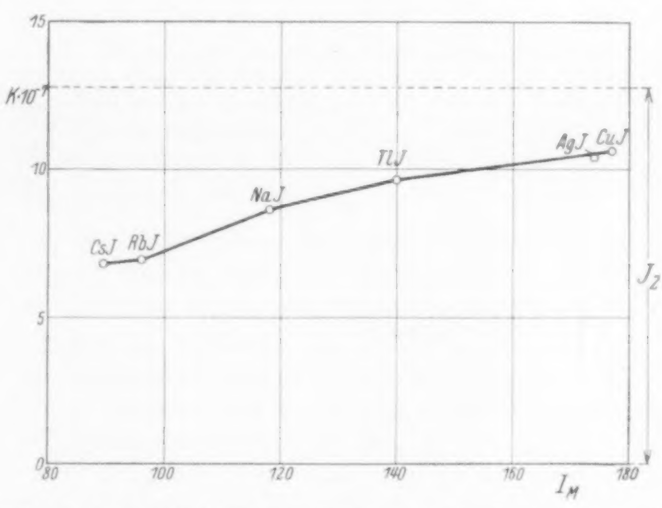


Fig. 4. Einfluss der Art der chemischen Bindung auf die ROSEN-MECKEsche Konstante.

MECKE[5]) hat diese Regel auch auf binäre Moleküle MX folgenderweise erweitert:

$$\omega^2 Z_M Z_X = K,$$

wo Z_M und Z_X die Ordnungszahlen der Atome des Moleküls MX sind, K ist eine Konstante. Unsere Berechnungen zeigen, dass die Kon-

[1]) Vgl. K. FAJANS, loc. cit. [2]) M. BORN und W. HEISENBERG, loc. cit. [3]) V. M. GOLDSCHMIDT, Z. physikal. Ch. (A) **133**, 397. 1928; Z. Elektrochem. **34**, 453. 1928. [4]) B. ROSEN, Naturw. **19**, 978. 1926. [5]) R. MECKE, Z. Physik **42**, 413. 1927.

stante K, die wir die Rosen-Meckesche Konstante nennen wollen, von der Art der chemischen Bindung abhängt.

In der Fig. 4 sind die Ordinaten — die Werte der Konstante K, die Abszissen — die Ionisationspotentiale des positiven Partners. Man sieht, dass die Rosen-Meckesche Konstante bei polaren Molekülen (MJ) monoton beim Übergang von Ionenmolekülen zu Atommolekülen wächst und sich dem entsprechenden Werte für die Jodmoleküle ($12{\cdot}7 \cdot 10^7$) nähert.

Leningrad, Staat. Optisches Institut.

Röntgenographische Untersuchungen im System Schwefel—Selen[1].

III. Das Raumgitter der Mischkristalle vom Tpyus des γ-Schwefels (Typus A nach Groth)[2].

Von

F. Halla, E. Mehl und F. X. Bosch.

(Aus dem Institut für physikal. Chemie der Technischen Hochschule in Wien.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 27. 3. 31.)

Bei gleicher Raumgruppe und gleicher Atomzahl im Elementarkörper zeigen diese Mischkristalle einen von dem der I. monoklinen Selenmodifikation verschiedenen Typus. Nimmt man — entsprechend der bisherigen Auffassung der Isomorphie — für Selen die Möglichkeit einer allotropen Modifikation vom Typus dieser Mischkristalle an, so liegt hier der Fall einer Allotropie innerhalb derselben Raumgruppe vor.

Die aus dem Schmelzfluss des binären Systems Schwefel—Selen sich ausscheidenden, im thermodynamischen Sinne stabilen Phasen hat Ringer[3]) in einer ausserordentlich gründlichen Weise untersucht, und seine Ergebnisse verdienen um so höhere Schätzung, als damals eine röntgenographische Identifizierung der Phasen noch nicht bekannt war, die Schlüsse also nur auf Grundlage phasentheoretischer und kristallographischer Indizien gezogen werden mussten. Er unterscheidet drei bei gewöhnlicher Temperatur beständige Arten von Mischkristallen (im folgenden als „MKK" abgekürzt) beider Elemente:

a) rhombische, von der Form des gewöhnlichen rhombischen Schwefels (S-α-Typ nach Groth loc. cit. = 2. Schwefelmodifikation nach Ringers Bezeichnungsweise) von 0 bis 10 Atomproz. *Se*. Sie sind röntgenographisch bereits untersucht worden[4]);

b) monokline (Typus *A* nach Groth) in der Form des monoklinen γ-Schwefels (S-γ bei Groth = 3. Schwefelmodifikation Ringers) von 55 bis 75 Atomproz. (76 bis 88 Gewichtsproz.) *Se*. Sie bilden den Gegenstand der vorliegenden Untersuchung;

[1]) Vgl. F. Halla, F. X. Bosch und E. Mehl, Z. physikal. Ch. (B) **11**, 455. 1931. [2]) P. Groth, Chemische Kristallographie I. S. 33ff., Leipzig 1906 bei W. Engelmann. [3]) C. Ringer, Z. anorg. Ch. **32**, 183. 1902. [4]) F. Halla und F. X. Bosch, Z. physikal. Ch. (B) **10**, 149. 1930.

c) hexagonale von der Form des hexagonalen Selens (3. Selenmodifikation bei Groth = 1. Selenmodifikation Ringers) von 90 bis 100 Atomproz. *Se*.

Diese Existenzbereiche, welche für die thermodynamisch stabilen Phasen gelten, verlieren ihre Bedeutung, wenn man zu den aus Lösungen hergestellten metastabilen MKK übergeht. So wurden von G. vom Rath[1]) und von Muthmann[2]) MKK des unter b) angeführten Grothschen Typus *A* (im folgenden kurz als *A* bezeichnet) mit 48 Gewichtsproz. *Se* beschrieben, ferner auch von Muthmann[2]) solche, denen der Typus der I. monoklinen *Se*-Modifikation zukommt, mit 68·5 Gewichtsproz. *Se* (Groths MK-Typus *B*). Der Existenzbereich erscheint also bis zu viel niedrigeren *Se*-Konzentrationen erweitert.

Nach Muthmann (loc. cit.) besitzen die *A*-MKK folgende Parameter:

$$a:b:c = 1{\cdot}0614:1:0{\cdot}7046,\ \beta = 91°\ 8',$$

also nahezu identische mit

$$a:b:c = 1{\cdot}0609:1:0{\cdot}7094,\ \beta = 91°\ 47' \text{ bei } S-\gamma.$$

Die von G. vom Rath (loc. cit.) beschriebenen MKK vom Typus $S-\alpha$ mit 67 Gewichtsproz. *Se* konnten von Muthmann[2])[3]) nicht erhalten werden.

Die von Herrn Doz. F. Feigl-Wien freundlichst zur Verfügung gestellte Probe (*SeS IV F*) besass laut Analyse[4]) folgende Zusammensetzung:

Se	55·18 %
S	44·49 %
	99·67 %,

enthielt also 33·4 Atomproz. *Se*. Sie war durch Extraktion einer Schmelze gleicher Zusammensetzung (entsprechend also SeS_2) mit CS_2 und Verdunstung des Lösungsmittels gewonnen und bildete ein zinnoberrotes Pulver, aus dem einzelne Nädelchen ausgewählt werden konnten.

1) Vgl. bei Groth, loc. cit. 2) W. Muthmann, Z. Krist. **17**, 4. 1890. 3) Vgl. auch C. Doelter, Handb. d. Mineralch. IV/1, S. 816, Leipzig 1916 bei Steinkopff. 4) Verbrennen im *O*-Strom in einem knieförmig abgebogenen Verbrennungsrohr, Auffangen der Gase in alkalischer H_2O_2-Lösung, Reduktion mit Hydrazin in salzsaurer Lösung und Wägen des *Se* auf einem Jenenser Porzellanfilter; *S* im Filtrat als $BaSO_4$. Von E. Benesch und E. Erdheim (Ch. Ztg. **1930**, 954) wird die Wägung des *Se* durch eine Titration mittels *KCN*-Lösung ersetzt.

Ihr **Habitus** ist durch das Prisma {210} bestimmt, an dessen Enden die Grundpyramiden {111} aufsitzen. Ausserdem waren (010) und (0$\bar{1}$0) sowie (012) und (0$\bar{1}$2) vorhanden. Die kristallgoniometrische Vermessung ergab wegen ihrer Ungenauigkeit die zwar nicht sehr gut stimmenden, aber zur Identifizierung mit der γ-Form ausreichenden Parameter:

$$a:b:c = 1{\cdot}128:1:0{\cdot}7034,\ \beta = \text{nahe } 90^\circ.$$

Bestimmung des Elementarkörpers.

Die Ergebnisse der Drehkristallaufnahmen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

Nr. der Aufnahme	Drehrichtung	Translationsperiode
DK 379	[100]	$a = 14{\cdot}1 \pm 0{\cdot}08$ Å
DK 378	[100]	$13{\cdot}77 \pm 0{\cdot}03$ Å
DK 384	[010]	$b = 13{\cdot}42 \pm 0{\cdot}07$ Å
DK 353	[001]	$c = 9{\cdot}34 \pm 0{\cdot}03$ Å
DK 375	[001]	$9{\cdot}33$ Å

Das hieraus folgende röntgenographische Achsenverhältnis $a:b:c = 1{\cdot}05:1:0{\cdot}706$ stimmt mit dem von MUTHMANN (loc. cit.) angegebenen noch besser überein. Sicherere Werte erhält man aus letzterem und den obigen Werten durch Mittelwertbildung:

$$a = 14{\cdot}16 \pm 0{\cdot}08 \text{ Å},$$
$$b = 13{\cdot}34 \pm 0{\cdot}08 \text{ Å},$$
$$c = 9{\cdot}40 \pm 0{\cdot}08 \text{ Å},$$
$$(\beta = 91^\circ\ 8').$$

Aus diesen Werten, dem mittleren Atomgewicht (47·83) und der nach der Schwebemethode bestimmten Dichte $\varrho_4^{25} = 2{\cdot}833$ berechnet sich die Anzahl der Atome im Elementarkörper ($V = 1775$ Å^3) zu

$$n = 63{\cdot}7 \sim 64$$

und ferner die quadratische Form für $Cu-K_\alpha$-Strahlung

$$\sin^2\theta = 0{\cdot}002954\,h^2 + 0{\cdot}003327\,k^2 + 0{\cdot}006703\,l^2 + 0{\cdot}000202\,hl.$$

Bestimmung der Translationsgruppe.

Hierzu dienten drei WEISSENBERG-Aufnahmen

W 352 um [001]-Äquator,
W 386 um [010]-Äquator,
W 371 um [001]-1. Schichtlinie,

deren Auswertung nach den früher eingehaltenen Richtlinien[1]) durch-geführt wurde. Ihre Umzeichnungen sind in Fig. 1 und Fig. 2 wieder-gegeben, wobei aber die Indizierung bereits auf das weiter unten ge-wählte Achsensystem bezogen ist (die auf das Achsensystem des oben gefundenen Elementarkörpers bezüglichen Indices sind in Klammern beigesetzt). Die dritte Zahlenangabe bei jedem Gitterpunkt bedeutet

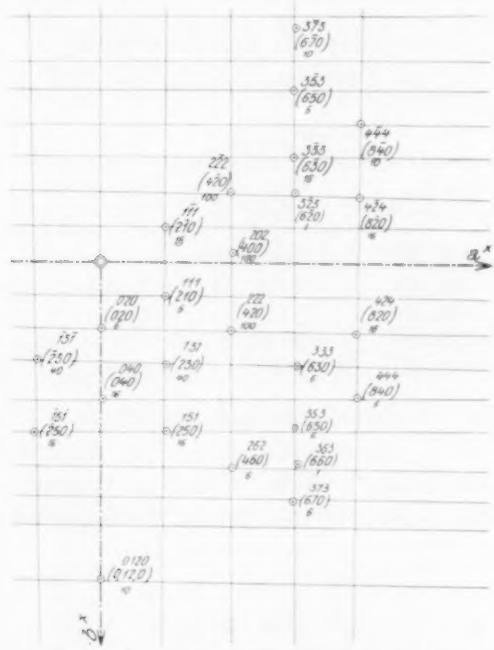


Fig. 1. Weissenberg-Aufnahme um [001]-Äquator, W 352. Die geklammerten Indices $(h\,k\,l)$ beziehen sich auf die ursprüngliche, die ungeklammerten $(h'\,k'\,l')$ auf die neue (einfachste) Aufstellung. Die reziproken Achsen der ersteren Aufstellung $a^{\times}$, $b^{\times}$ sind eingezeichnet.

die geschätzte Intensität in willkürlichen Einheiten. Da die Weissen-berg-Aufnahme um [010] systematische Auslöschung aller Interferenzen mit $h+l=u$ (ungerade) erkennen lässt, liegt wieder der bereits bei der ersten monoklinen *Se*-Modifikation angetroffene Fall[1]) vor und ist wie dort zu behandeln. Durch die Transformation

$$\mathfrak{a}',\,\mathfrak{c}' = \frac{1}{2}\,(\mathfrak{a} \pm \mathfrak{c})$$

[1]) F. Halla, F. X. Bosch und E. Mehl, Z. physikal. Ch. (B) 11, 459f. 1931.

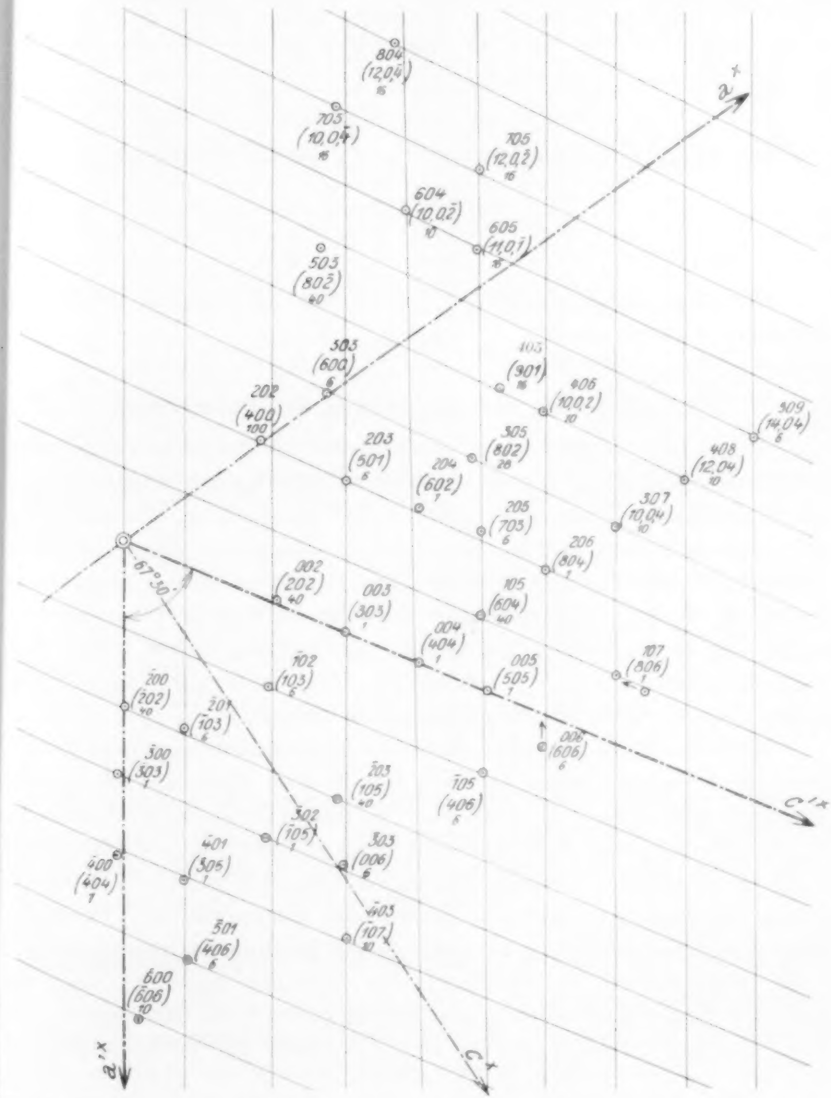


Fig. 2. Weissenberg-Aufnahme um [0 1 0]-Äquator, W 386. Bezeichnungen wie in Fig. 1. $a^{\times}$, $c^{\times}$ bzw. $a'^{\times}$, $c'^{\times}$ entsprechen den beiden Aufstellungen.

erhalten wir die neuen Achsen a', b', c' des einfachsten Elementarkörpers mit einfach-monokliner Translationsgruppe

$$a' = 8{\cdot}48\ \text{Å},$$
$$b' = 13{\cdot}34\ \text{Å},$$
$$c' = 8{\cdot}33\ \text{Å},$$
$$\beta' = 67°\ 30'.$$

Die Transformationsgleichung für die Indices lautet wieder

$$h',\, l' = \frac{1}{2}\,(h \pm l)$$
$$k' = k.$$

Der neue Elementarkörper besitzt nur den halben Inhalt des früheren, nämlich

$$n' = 32 \text{ Atome.}$$

Flächenstatistik und Bestimmung der Raumgruppe.

Die in den angegebenen WEISSENBERG-Aufnahmen enthaltenen Interferenzen sind zur Aufstellung der vollständigen Statistik aus den Drehkristallaufnahmen zu ergänzen, wobei natürlich nur solche Punkte Verwendung finden dürfen, die eindeutig indizierbar sind. Die nachstehende Flächenstatistik (Tabelle 2) ist bereits so nach Flächentypen geordnet, dass die HERMANNsche Auslöschungstabelle[1]) zur Bestimmung der Raumgruppe unmittelbar Anwendung finden kann. Das Auftreten der einzelnen Flächentypen ist jeweils nur immer durch einen charakteristischen Repräsentanten belegt.

Nach den HERMANNschen Auslöschungskriterien (loc. cit.) kommen monokline Raumgruppen, in denen nur je eine Pyramide oder je ein Prisma ausgelöscht sind, nicht vor. Es fehlen deren mindestens zwei. Wir haben daher die Auslöschungen von $gu0$ (und gug) als unsystematisch zu betrachten und erhalten durch Vergleich mit der HERMANNschen Tabelle nur C_2^2 und C_{2h}^2 als mögliche Raumgruppen. Für Holoedrie mag ausser dem kristallographischen Befunde (monoklin-prismatisch nach GROTH loc. cit.) noch die Tatsache sprechen, dass die Kristalle keinen piezoelektrischen Effekt gaben[2]), so dass nur C_{2h}^2 als Raumgruppe verbleibt, dieselbe also, die bereits bei der I. monoklinen

[1]) K. HERMANN, Z. Krist. **68**, 288. 1928. [2]) Die Prüfung geschah in einer auf dem Prinzip von GIEBE und SCHEIBE beruhenden, jedoch in einigen wesentlichen Punkten abgeänderten Apparatur, die von Herrn Kostersitz, Schrack A.-G., Wien, konstruiert wurde und die von ihm gelegentlich in der Z. Physik beschrieben werden soll.

Tabelle 2. Flächenstatistik.

Flächen-typ	Index alt $(h\,k\,l)$	Index neu $(h'\,k'\,l')$	Vorhanden in Aufnahme
$u00$	$\bar{3}03$	$\bar{3}00$	W 386
$g00$	$\bar{2}n02n$	$\bar{2}n00$	W 386
$0u0$	systematisch	ausgelöscht	W 352
$0g0$	$02n0$	$02n0$	W 352
$00u$	$(101)_{3,\,5}$	$(001)_{3,\,5}$	W 386
$00g$	$(101)_{2,\,4,\,6}$	$(001)_{2,\,4,\,6}$	W 386
$0uu$	171	071	W 371
$0ug$	212	012	DK 375, 379, 384
$0gu$	121	021	W 371
$0gg$	$02n0$	$02n0$	W 386
$u0u$	006	$\bar{3}03$	W 386
$u0g$	103	102	W 386
$g0u$	501	203	W 386
$g0g$	$10,\ 0,\ 2$	406	W 386
$uu0$	$\bar{1}51$	$\bar{1}50$	W 371
$ug0$	$\bar{1}41$	140	W 371
$gu0$	nicht	beobachtet	W 352
$gg0$	$02n0$	$02n0$	W 386
uuu	210	111	W 352
uug	371	172	W 371
ugu	$660,\ 6\bar{2}0$	$363,\ 3\bar{2}3$	W 352[1]
ugg	361	162	W 371
guu	371	$\bar{2}31$	W 371
gug	—	—	—[2]
ggu	$\bar{3}21$	$\bar{2}21$	W 371
ggg	420	222	W 352

Se-Modifikation angetroffen wurde. Für den Aufbau des Kristallgitters gelten daher die bei letzterer angestellten Folgerungen[3]): Kristallmoleküle Se_8, durch C_i zu Kristallinseln nach Art eines „bimolekularen Razemats" zusammengefasst.

Zusammenhang der *S*-γ-Form mit der II. monoklinen *Se*-Modifikation.

Das untersuchte Raumgitter muss in einer besonders einfachen Beziehung zu dem der II. monoklinen *Se*-Modifikation (im folgenden kurz als *Se*-II bezeichnet) stehen. Es ist bisher von den Kristallo-

---

1) Äusserst schwach; sonst keine Reflexe dieses Typs vorhanden. 2) Die vorliegenden WEISSENBERG-Aufnahmen können Reflexe dieses Typs nicht enthalten; in den Drehkristallaufnahmen waren keine geeigneten Reflexe aufzufinden.
3) F. HALLA, F. X. BOSCH und E. MEHL, Z. physikal. Ch. (B) **11**, 462. 1931.

graphen übersehen worden, dass es, abgesehen von dem verbleibenden geringfügigen Unterschied im Achsenwinkel der beiden Substanzen ($\beta = 91^\circ\,47'$ für S-γ und $93^\circ\,4'$ für Se-II), gelingt, durch Multiplikation mit einem rationalen Bruch beide Achsenverhältnisse ineinander überzuführen. Versucht man nämlich der Reihe nach die Flächen des S-γ nach den kristallographischen Parametern des Se-II (oder umgekehrt) zu indizieren, so erhält man die in der Tabelle 3 angegebenen Koinzidenzen:

Tabelle 3.

Substanz	Indices					
S-γ	(010)	(210)	$(2\bar{1}0)$	$(\bar{2}\bar{1}0)$	$(\bar{1}\bar{1}1)$	(111)
Se-II	(010)	(310)	$(3\bar{1}0)$	$(\bar{3}\bar{1}0)$	$(\bar{3}\bar{2}3)$	(323)

Der Grad der Übereinstimmung wird noch besser ersichtlich, wenn man die Flächenwinkel für Paare koinzidierender Flächen einmal nach den Parametern für S-γ und einmal nach denen für Se-II berechnet und einander gegenüberstellt (vgl. Tabelle 4, wo dies für einige Flächenpaare durchgeführt ist).

Tabelle 4.

S-γ		S-II	
Flächenindices	Flächenwinkel, berechnet aus den Parametern für S-γ nach GROTH (l. c.)	Flächenindices	Flächenwinkel, berechnet aus den Parametern für Se-II nach GROTH (l. c.)
$(111):(1\bar{1}1)$	$60^\circ\,19'$	$(323):(3\bar{2}3)$	61°
$(210):(2\bar{1}0)$	$55^\circ\,52'$	$(310):(3\bar{1}0)$	$55^\circ\,52'$
$(012):(0\bar{1}2)$	$39^\circ\,3'$	$(013):(0\bar{1}3)$	$41^\circ\,18'$
$(100):(012)$	$88^\circ\,19'$	$(100):(013)$	$87^\circ\,9'$

Die Transformationsgleichungen für die Indices ergeben sich, indem man in das Gleichungssystem mit zunächst unbestimmten Koeffizienten:

$$\frac{1}{n}\,h'' = \alpha h + \beta l$$

$$\frac{1}{n}\,k'' = \gamma k$$

$$\frac{1}{n}\,l'' = \delta h + \varepsilon l$$

die Indices koinzidierender Flächen einsetzt und nach den Koeffizienten auflöst. Man erhält, wie natürlich auch unmittelbar zu erkennen,

$$h'' = 3h = 3(h' + l'),$$
$$k'' = 2k = 2k',$$
$$l'' = 3l = 3(l' - h'),$$

wobei sich $(h''\,k''\,l'')$ auf *Se*-II und $(h\,k\,l)$ bzw. $(h'\,k'\,l')$ auf *S*-γ bezieht.

Ein weiterer Hinweis auf die Struktur von *S*-γ bzw. *S*-II ist durch das Auftreten von zwei pseudohexagonalen Achsenrichtungen sowie durch die Tatsache gegeben, dass die Interferenzen $u\,0\,g$ fast systematisch ausgelöscht erscheinen, so dass die Ebene des reziproken Gitters $(h\,0\,l)$ quasi-flächenzentriert ist. Es wäre jedoch verfrüht, auf diese Zusammenhänge einzugehen, solange die bereits in Arbeit befindliche Untersuchung der Struktur des *Se*-II nicht abgeschlossen ist.

Als Nachtrag zu der vorhergehenden Arbeit über die Struktur des *Se*-I sei noch erwähnt, dass auch bei diesem kein piezoelektrischer Effekt nachzuweisen war, ein Befund, der sich mit der seinerzeit für diese Substanz angenommenen Holoedrie zumindest nicht in Widerspruch befindet.

Zusammenfassung.

1. Röntgenographische Untersuchung eines Mischkristalls von Selen und Schwefel mit 55·2 Gewichtsproz. (33·4 Atomproz.) Selen vom Typus des γ-Schwefels (Mischkristalltypus *A* nach Groth) ergab, wie für die I. monokline Selenmodifikation die Raumgruppe C_{2h}^{2} (einfach monoklines Translationsgitter).

2. Der einfachste Elementarkörper besitzt die Parameter:

$$a' = 8{\cdot}48\ \text{Å},$$
$$b' = 13{\cdot}34\ \text{Å},$$
$$c' = 8{\cdot}33\ \text{Å},$$
$$\beta' = 67^\circ\ 30'$$

und enthält 32 Atome.

3. Die Dichte des genannten Mischkristalls ist $\varrho_{4^\circ}^{25^\circ} = 2{\cdot}833$; der piezoelektrische Effekt ist sowohl für ihn als auch bei der I. monoklinen Selenmodifikation negativ.

4. Aus den kristallographischen Parametern ergibt sich, dass γ-*S* und die II. monokline Selenmodifikation in einem einfachen gittermässigen Zusammenhang stehen müssen.

Dem Leiter des Instituts, Herrn Professor E. Abel, sind wir für sein förderndes Interesse, das uns die Durchführung der Untersuchung ermöglichte, zu besonderem Danke verpflichtet. Ebenso danken wir bestens allen Herren, die uns bei dieser Arbeit unterstützt haben und zwar Herrn Dozenten F. Feigl, Wien, für die Überlassung der Probe, Herrn Kostersitz und der Schrack A.-G. Wien, für den Umbau, bzw. die Neukonstruktion der piezoelektrischen Apparatur, ferner dem Gast unseres Instituts, Herrn Dr. Miroslav Adlešič, Ljubljana, für seine Mithilfe bei Beginn der Arbeit.

Die Absorption des dampfförmigen Acetons im Schumanngebiet.

Von

G. Scheibe und C. F. Linström.

(Eingegangen am 28. 3. 31.)

Beim dampfförmigen Aceton wird bei etwa 2700 Å kontinuierliche Absorption festgestellt. Von 1900 Å ab folgen drei schmale Banden mit etwa 1000 cm^{-1} Abstand.

Die Messung der Absorption von Lösungen im äusseren Ultraviolett durch LEY und ARENDS[1]) veranlasst uns, kurz über eigene Messungen am dampfförmigen Aceton zu berichten, die im Rahmen einer grösseren Untersuchung einfacherer organischer Moleküle im SCHUMANN-Gebiet gemacht wurden. Sie bestätigen den wichtigen Befund von LEY und ARENDS, dass der früher von uns beobachtete[2]) Wiederanstieg der Acetonabsorption ein schmales Maximum zeigt. Das erste, schon länger bekannte Band bei 2700 Å mit verhältnismässig geringer Extinktion konnte bisher nicht aufgelöst werden und ist wahrscheinlich ebenso wie das entsprechende bei CH_3J[3]) kontinuierlich. Es setzt dann nach kurzen Wellen zu eine starke Absorption ein. Bei 0·08 mm Druck und 10 cm Schichtdicke erscheinen zwei Banden, von denen die erste ziemlich scharf ist, bei 51300 cm^{-1} und etwa 52300 cm^{-1}. Bei 0·2 mm erscheint eine dritte, ziemlich verwaschene bei etwa 53400 cm^{-1}. Ausserdem setzt unterhalb 1600 Å schwache Adsorption ein, die bei 0·8 mm unterhalb 1600 Å vollständig wird. Bei 2·6 mm ist von 1950 Å an vollständige Absorption zu bemerken. Nur das Gebiet zwischen 1700 und 1600 Å wird noch durchgelassen. Bei 12 mm Druck ist auch dieses Gebiet verschwunden und vor der Kante bei 1956 Å erscheint ein sehr schwaches Band, das bisher nicht gut lokalisiert werden konnte (etwa 50500 cm^{-1}).

Von Interesse ist, dass die drei beobachteten Banden wieder einen ungefähren Abstand von 1000 cm^{-1} haben, genau wie bei CH_3J, CH_3Br und CH_3Cl. Das lässt kaum einen anderen Schluss zu, als dass es sich um Schwingungen in den CH_3-Gruppen handelt. Weiter möchten wir in Analogie zu unserer Deutung bei CH_3J usw. das erste

[1]) LEY und ARENDS, Z. physikal. Ch. (B) **12**, 132. 1931. [2]) Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 1330. 1926. [3]) G. HERZBERG und G. SCHEIBE, Z. physikal. Ch. (B) **7**, 389. 1930.

kontinuierliche Band des Acetons einer Dissoziation in Molekülgruppen zuschreiben, während bei dem zweiten Absorptionsgebiet mit Banden zunächst eine Anregung in Frage kommt. Die bisher verwendete Dispersion lässt noch keinen sicheren Schluss zu, ob diese Banden Rotationsstruktur zeigen. Es hat den Anschein, dass das nicht der Fall ist. Wir haben auch bei der Untersuchung von CH_3J und C_2H_5J[1]) festgestellt, dass die Schärfe der Banden bei Vergrösserung des Moleküls deutlich abnimmt, ohne dass ihre Lage und Zahl sich ändert. Vermutlich wird man dieses Unschärferwerden ähnlich wie bei der Prädissoziation ebenfalls auf Dissoziationsprozesse zurückführen dürfen. Hiermit stünde die Beobachtung der Photolyse des Acetons im kurzwelligen Gebiet von Ley und Arends im Einklang. In Lösungen wird diese Photolyse durch die stärkere Behinderung der Rotation eher noch begünstigt sein. Nach dem Gesagten halten wir sowohl die frühere Deutung des einen von uns[2]) als auch die von Wolf[3]), die das erste Band einer Elektronenanregung zuschreibt, für unwahrscheinlich.

Eine weitere Diskussion der Ergebnisse möchten wir bis zum Vorliegen des gesamten Materials verschieben. Die Messungen wurden durch Zuwendungen der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft unterstützt, wofür wir unseren Dank zum Ausdruck bringen möchten.

Zusammenfassung.

Es wird über die Auffindung dreier diskreter Banden im Absorptionsspektrum des Acetondampfes berichtet, die etwa die gleichen Abstände haben, wie die bei CH_3J beobachteten.

[1]) Noch nicht veröffentlicht. [2]) Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 1330. 1926.
[3]) Wolf, Z. physikal. Ch. (B) **2**, 39. 1929.

Überlagerung optischer Absorptionsbanden und ihre Erkennung durch die optische Aktivität.

Von

Werner Kuhn und **Hamid Khan Gore.**

(Aus dem Phys.-chem. Institut der Techn. Hochschule Karlsruhe.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 19. 3. 31.)

Während der Anisotropiefaktor (Unterschied im Absorptionskoeffizienten für links- und rechtszirkulares Licht) auch bei breiten Absorptionsbanden in Lösungen stets nur von der Natur des Elektronensprunges, nicht von den Schwingungs- und Rotationszuständen der Moleküle abhängt, wird gefunden, dass die Ketonabsorptionsbande ($\lambda = 2900$ Å) bei Campher einen sehr starken Gang des Anisotropiefaktors aufweist. Dies wird dadurch gedeutet, dass die genannte Absorptionsstelle aus zwei Banden besteht, die sich überlagern und die verschiedenen Elektronenübergängen entsprechen. Die schwächere „Nebenbande" ist praktisch der Träger des gesamten Drehungsvermögens des Moleküls. Die Analyse wird dadurch gestützt, dass die Nebenbande im Absorptionsspektrum von Aldehyden angedeutet ist und sich im Dampfspektrum, insbesondere des Formaldehyds (nach V. Henri), zu erkennen gibt. Durch Intensitätsvergleiche ergibt sich, dass die Nebenbande, Trägerin des Drehungsvermögens des Camphers, einem eigentlich „verbotenen" Übergang entspricht, der erst durch die Anwesenheit der Nachbarsubstituenten geweckt wird.

Durch eine Reihe von experimentellen und theoretischen Arbeiten ist gezeigt worden, dass das optisch aktive Verhalten einer Absorptionsbande durch eine einzige Grösse charakterisiert werden kann, durch den Anisotropiefaktor g. Die Grösse ist definiert als der relative Unterschied im Absorptionsvermögen für rechts und links zirkulares Licht:

$$g = \frac{\varepsilon_l - \varepsilon_r}{\varepsilon}.$$

Wenn man diese charakteristische Grösse und die Intensität (gewöhnliche Absorption, f-Wert) kennt, so lässt sich der Beitrag finden, den die Bande zur optischen Drehung in einem beliebigen Spektralgebiet liefert, ebenso der Zirkulardichroismus (Cotton-Effekt), der an einer beliebigen Stelle im Innern der betrachteten Absorptionsbande zu erwarten ist. Man hat nämlich, wenn g_0 den Anisotropiefaktor im Mittelpunkt der Bande ($\nu = \nu_0$) bedeutet:

$$g = g_0 \frac{\nu}{\nu_0}. \tag{1}$$

Der Anisotropiefaktor ist also im Innern einer einheitlichen Absorptionsbande praktisch genommen konstant.

Die wichtige Frage, die sich an diese Bemerkung anschliesst, ist nur die, was man sich unter einer einheitlichen Absorptionsbande vorzustellen hat. Sie ist bereits in einer vorangehenden Mitteilung[1]) teilweise diskutiert worden. Es wurden dort Messungen des Zirkulardichroismus an der N_3-Bande des Azido-propionsäureesters mitgeteilt. Trotzdem die Bande eine Halbwertsbreite von etwa 500 Å besitzt, wurde gefunden, dass die Beziehung (1) für den wesentlichen Teil der Bande annähernd erfüllt ist. Da eine derartige Lösungsbande in der Weise zustande kommt, dass zwar der Elektronensprung für die verschiedenen Teile der Bande identisch ist, dass aber je nach der Stelle in der Bande die in Frage kommenden Kernschwingungs- und Rotationszustände verschieden sind, kann aus der annähernden Gültigkeit von (1) geschlossen werden, dass der Anisotropiefaktor im wesentlichen von der Art des Elektronensprunges und ganz unwesentlich von der Wärmebewegung des Moleküls abhängt.

Modellmässig ist der Anisotropiefaktor durch die räumliche Ausbreitung und Winkelung des der Bande entsprechenden Streumoments eindeutig bestimmt[2]) und es ist recht einleuchtend, wenn auch nicht mit Selbstverständlichkeit vorauszusagen, dass die räumliche Beschaffenheit des Streumoments hauptsächlich vom Elektronensprung und nur wenig von den Kernschwingungen des Moleküls abhängig ist.

Bei der genannten N_3-Bande des Azido-propionsäureesters sind die einzelnen Teile der Bande, welche den verschiedenen Kernschwingungszuständen entsprechen, nicht getrennt feststellbar, denn die Absorptionskurve erscheint völlig kontinuierlich. Die Unterscheidung einzelner Bandenteile ist hier mehr oder weniger gefühlsmässig. Indessen ist neuerdings (in Gemeinschaft mit Prof. K. Freudenberg und H. L. Lehmann) in β-Octylnitrit ein Beispiel eines Stoffes gefunden worden, wo auch in Lösung die einzelnen Teile der Bande, welche verschiedenen Kernschwingungszuständen entsprechen, getrennt untersucht werden können. Der Schluss, dass der Anisotropiefaktor vom Elektronensprung abhängt, und von den Kernschwingungen nur wenig modifiziert wird, wird durch diese direkten Messun-

[1]) W. Kuhn und E. Braun, Z. physikal. Ch. (B) 8, 445. 1930. [2]) W. Kuhn, Trans. Farad. Soc. 26, 293. 1930; Z. physikal. Ch. (B) 4, 14. 1929.

gen bestätigt. Die bezüglichen Einzelergebnisse sollen in anderem Zusammenhang beschrieben werden.

Wir wenden uns damit zur Frage nach dem Verhalten von Banden mit verschiedenem Elektronensprung. Falls die Banden im Spektrum voneinander getrennt sind, ist die Frage sehr leicht zu beantworten. Die Anisotropiefaktoren sind dann voneinander im allgemeinen vollständig verschieden. Wir haben schon Beispiele gefunden, wo aufeinanderfolgende Absorptionsbanden, die einem und demselben Substituenten zugehören, Anisotropiefaktoren entgegengesetzten Vorzeichens tragen.

Wenn indessen zwei Absorptionsbanden verschiedenen Elektronenursprunges in dasselbe Spektralgebiet fallen und sich gegenseitig überlagern, so entsteht die Frage, ob bei der exakten Resonanz, die dann vorliegt, die beiden Banden ihre Individualität, d. h. die räumliche Verteilung und Winkelung des Streumoments, ihren Anisotropiefaktor behalten oder ob sie in eine einheitliche Bande mit einheitlichem Anisotropiefaktor zusammenschmelzen. Unsere bisherigen Versuche sprechen mit grosser Entschiedenheit dafür, dass die Individualität weitgehend erhalten bleibt.

Ein deutlicher Hinweis hierfür fand sich bei der Analyse der Rotationsdispersionskurve von Chlor-propionsäureester[1]). Die „Chloridbande", die zur Erklärung der Rotationsdispersion angenommen werden musste, wich deutlich ab von der experimentellen Absorptionskurve, und zwar schien sie durch Absorptionsbeiträge weiterer Molekülteile gewissermassen begraben zu werden. Sie machte indessen ihre Individualität durch starken Beitrag zur optischen Drehung geltend.

Ein ähnliches aber noch deutlicheres Beispiel ist inzwischen im *d*-Campher gefunden worden. Diese Substanz zeigt, wie schon von Th. M. Lowry[2]) gefunden wurde, eine Absorptionsbande bei 2900 Å. Sie gehört [wie auch von Lowry[3]) betont wurde] der *CO*-Gruppe des Moleküls zu, denn sie ist für alle Ketone (und Aldehyde) charakteristisch. Sie ist wohl bisher immer für vollständig einheitlich (in bezug

[1]) W. Kuhn, K. Freudenberg und J. Wolf, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 2367. 1930. [2]) T. M. Lowry, J. chem. Soc. London **127**, 604. 1925. [3]) Lowry geht in der Spezialisierung der Vorstellung weiter (J. chem. Soc. London **129**, 621. 1926), indem er von einer Aktivierung der Valenzelektronen spricht, welche die Bindung von *C*- und *O*-Atom bedingen und die im Grenzfalle stärkerer Anregung zu einer Ionisierung der Doppelbindung und Überführung der „unpolaren" in eine „semipolare" Doppelbindung ($>C=O \rightarrow >\overset{+}{C}-\overset{-}{O}$) führen soll.

auf den Elektronensprung) gehalten worden. Im Gebiete dieser Absorptionsbande[1]) zeigte sich eine sehr ausgeprägte Anomalie der Rotation (Fig. 1, Kurve 2), die aber in ihren Einzelheiten mit Bezug auf Lage des Drehungsmaximums und Durchgang durch den Nullpunkt nicht den Erwartungen entsprach, die man bei einer homogenen Absorptionsbande stellen müsste. Bei einer einheitlichen Absorptionsbande müsste nämlich der Maximalbeitrag zur Drehung an der „Halb-

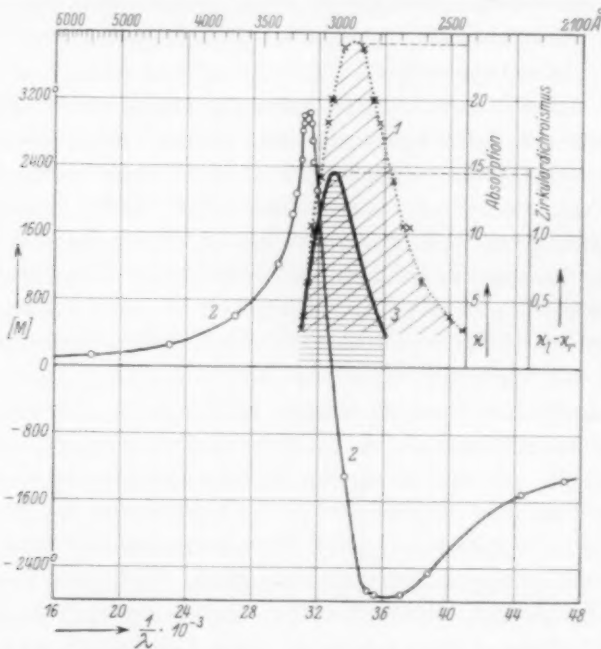


Fig. 1. Campher in Hexan. *1* Absorption. *2* Drehung. *3* Zirkulardichroismus.

wertsstelle" der Bande liegen (wo der Absorptionskoeffizient die Hälfte des Wertes vom Scheitel der Bande hat) und der Beitrag Null müsste genau dem Mittelpunkte der Bande entsprechen. Maximalpunkt der

1) Im sichtbaren (zwischen 6700 und 4350 Å) ist die Rotationsdispersion des Camphers schon von T. M. Lowry (loc. cit.) gemessen worden. Die formelmässige Darstellung des Drehungsverlaufes führte ihn zu einem Werte λ_0 für die Absorptionsbande, die gegenüber dem wirklichen Absorptionsmaximum um 70 Å gegen Rot verschoben war. Diese Feststellung, welche früher (loc. cit. S. 390) in etwas anderer Weise interpretiert worden war, ist in bester Übereinstimmung mit unseren Drehungs- und Dichroismusmessungen im Absorptionsgebiet selbst und mit deren Interpretation.

gemessenen Drehung und Durchgang durch den Nullpunkt sind gegenüber der empirischen Absorptionsbande stark nach Rot verschoben[1]). Die Aufklärung dieser Unstimmigkeit ergab sich durch Messung des Zirkulardichroismus im Innern der Ketonbande. Die Bande erweist sich als vollständig uneinheitlich. Der langwellige Teil hebt sich vom Reste durch ausgeprägt starken Dichroismus ab. Maximalwert der Drehung (im langwelligen) und Durchgang durch den Nullpunkt bei der Rotationskurve entsprechen dagegen, wie es sein muss, recht genau der Halbwertsstelle und dem Scheitelwert der Dichroismuskurve.

Bei der Drehungskurve im kurzwelligen Teil der Absorptionsbande muss der Dichroismus des Restes unserer „Ketonbande" bzw. der entsprechende Drehungsbeitrag mit berücksichtigt werden, was bisher aus äusseren Gründen nicht möglich gewesen ist. Ausserdem ist die Drehungskurve (noch in Heidelberg im August v. Js.) mit einem Spektrographen von kleinerer Dispersion aufgenommen worden, so dass die Einzelheiten bei dieser Kurve nicht mit der gleichen Genauigkeit in Erscheinung treten können, wie bei der Absorptions- und insbesondere bei der Dichroismuskurve, die mit grosser Dispersion aufgenommen wurde. Wir sehen darum von einer formelmässigen Erfassung der Erscheinungen zunächst ab und begnügen uns mit einer Beschreibung der wie uns scheint sehr wichtigen Ergebnisse, welche schon ohne Rechnung aus den vorliegenden Kurven folgen. Das für uns wichtige tritt nämlich bei bloss augenscheinlicher Betrachtung der Kurven schon überaus drastisch hervor.

Wir sehen vor allem (Kurve 1 und 3 der Fig. 1), dass bei unserer Bande von einer Konstanz des Anisotropiefaktors, d. h. von einer Proportionalität des Dichroismus mit der gewöhnlichen Absorption, von Parallelismus und Zusammenfallen der Maxima der Kurven 1 und 3 nicht die Rede ist. Die Bande zerfällt in einen gegen rot gelegenen Abschnitt mit starkem Zirkulardichroismus und in einen bezüglich der Absorption stärkeren Anteil mit sehr schwachem (vorläufig nicht genau gemessenem) Dichroismus. Die Drehung im Sichtbaren wird praktisch beherrscht durch den schwachen gegen rot gelegenen stark dichroitischen Anteil der Bande.

Trotz der so festgestellten Doppelnatur unserer Bande ist wohl nicht daran zu zweifeln, dass es sich um die gewöhnliche normale Ketonbande handelt. Wir schliessen deshalb, dass die bisher stets als einheitlich betrachtete Ketonbande bei 2900 Å in Wirklichkeit gar nicht einheitlich ist, sondern eine Überlagerung darstellt von zwei

[1]) Vgl. Anmerkung 1 voriger Seite.

Absorptionsbanden, die zwar beide der Ketongruppe zugehören aber physikalisch ganz verschiedenen Übergangstypen (Elektronensprüngen) entsprechen.

Dieser Schluss wird sehr wesentlich bekräftigt durch Beobachtungen, welche an den Spektren von Aldehyden gemacht worden sind:

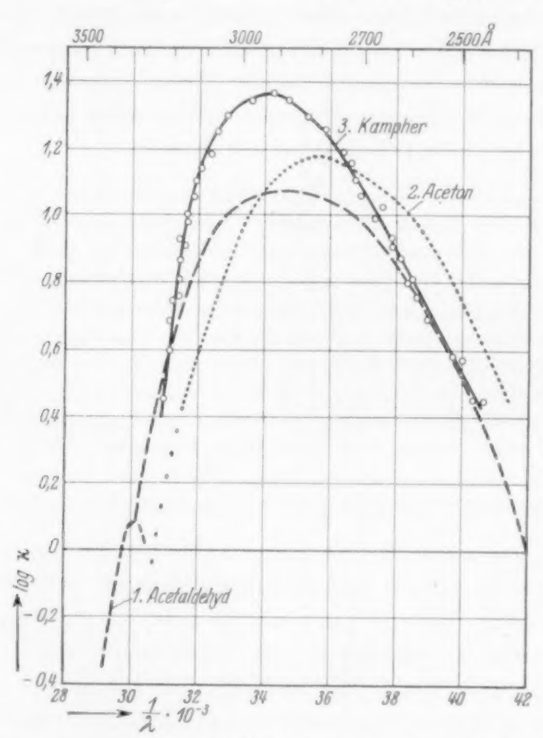


Fig. 2. Absorption von *1.* Acetaldehyd in Hexan (nach S. A. Skov, loc. cit.). *2.* Aceton in Hexan (nach G. Scheibe, Ber. Dtsch. chem. Ges. **58**, 586. 1925). Im Langwelligen ist die Kurve nicht durchgemessen und in der Zeichnung wie angedeutet, extrapoliert. Es soll damit angedeutet sein, dass die beim Acetaldehyd vorhandene Nebenbande beim Aceton nach Messungen in Substanz und in anderen Lösungsmitteln völlig fehlt (J. Bielecki und V. Henri, Physikal. Z. **14**, 1. 1913, sowie P. Grossmann, Z. physikal. Ch. **109**, 305. 1924). *3. d*-Campher in Hexan.

Die Aldehyde besitzen, wie bereits erwähnt, die „gleiche" der *CO*-Gruppe zugehörende Absorptionsbande wie die Ketone (Fig. 2), doch weist die Aldehydbande im langwelligen Teil einen deutlichen Knick auf, der auf Zusammensetzung bzw. unvollständige Überlagerung von zwei Absorptionsbanden hinweist. Die Analyse der Dampfspektren,

und zwar namentlich des Formaldehyds zeigt unzweideutig, dass die Nebenbande einem anderen Elektronensprung als die Hauptbande entspricht. Was wir als Hauptbande bezeichnen, löst sich nämlich beim Formaldehyddampf nach V. Henri und S. A. Skov in ein System von Schwingungs- und Rotationsbanden auf; dieses System[1]) besteht aus Tripletts, gehört einem bestimmten Elektronensprung zu, dem sich die Kernschwingungen und Rotationen in genau angebbarer und formelmässig erfasster Weise überlagern. Dieser einheitlichen Gruppe schliesst sich im langwelligen ($\lambda = 2703$ Å) eine verhältnismässig schwache Bande an, die nicht zu der genannten Gruppe gehört, welche ein Dublett mit kleinerer Aufspaltung, nicht ein Triplett darstellt und die bei der Analyse der Rotationsbanden auch andere Trägheitsmomente als die Hauptbande liefert. Die Nebenbande hat also in bezug auf den Elektronenübergang einen anderen Ursprung. Bei den Absorptionsbanden der Ketone ist von dem besprochenen Knick nichts mehr zu sehen. Um so interessanter ist es, dass die Messung des Dichroismus die vollständig von der Hauptbande verdeckte Nebenbande mit voller Deutlichkeit zum Vorschein bringt.

Im übrigen ist auch an diesem Beispiel wieder recht charakteristisch, dass die ganz schwache Nebenbande der Carbonylgruppe des Camphers praktisch das ganze Drehungsvermögen der Substanz im sichtbaren durch ihren Drehungsbeitrag bestreitet. Die Carbonylbande des Camphers (Haupt- und Nebenbande zusammen) besitzt, wie aus den Werten der Absorptionskurve leicht zu berechnen ist[2]), einen f-Wert von $f = 8 \cdot 10^{-4}$. Die f-Summe für die sämtlichen optischen Absorptionsbanden des Camphers beträgt etwa[2]) $\Sigma f \simeq 60$. Die Nebenbande, die etwa den vierten Teil der gesamten Carbonylbande ausmachen dürfte, hat also etwa $f = 2 \cdot 10^{-4}$ und stellt den etwa $3 \cdot 10^{-5}$ten Teil der Gesamtabsorption des Moleküls dar. Ein so winziger Teil der Gesamtabsorption des Moleküls ist also optisch aktiv so wirksam, dass sein Drehungsbeitrag mehr als den des ganzen Molekülrestes ausmacht. Eine ganz analoge Feststellung bei Azido- und Brompropionsäure ist bereits bei einer früheren Gelegenheit[2]) gemacht worden.

Es ist ferner interessant, darauf hinzuweisen, dass die stark aktive Nebenbande beim Campher wie erwähnt etwa den vierten Teil der

[1]) V. Henri und S. A. Skov, Z. Physik **49**, 774. 1928. S. A. Skov, J. Chim. physique **25**, 665. 1928; **26**, 1, 69. 1929. [2]) Vgl. z. B. W. Kuhn und E. Braun, loc. cit.

Carbonylbande einnimmt, dass aber die entsprechende Nebenbande beim Formaldehyd (nach den Reproduktionen von V. Henri und S. A. Skov roh zu schätzen) höchstens $^1/_{1000}$ der Gesamtbande repräsentiert. Die Nebenbande hat also in bezug auf Intensität beim Übergang von Formaldehyd zum Campher eine sehr wesentliche Erhöhung ihrer Intensität erfahren. Da die CO-Gruppe in Formaldehyd als weniger stark gestört zu betrachten ist als im Acetaldehyd und dort als weniger gestört als im Campher, so wird man wohl behaupten dürfen, dass die optisch so aktive Nebenbande des Camphers die ihr zukommende Intensität praktisch vollständig den Störungen verdankt, die vom Rest des Moleküls auf die CO-Gruppe ausgeübt werden. Wir kommen zu der Vorstellung, dass unsere Nebenbande bei der ideal ungestörten CO-Gruppe die Intensität (Übergangswahrscheinlichkeit) Null haben müsste, einem verbotenen Übergange entspricht und dass das Auftreten der Bande einer Durchbrechung von Auswahlregeln entspringt, die durch die Störungswirkung des Molekülrestes erzwungen wird. Das wäre in ähnlicher Weise zu denken wie etwa das Auftreten gewisser Linien im Hg-Spektrum, die gewöhnlich nicht auftreten, aber durch Magnetfelder oder ähnliche erzwungen werden können. Das optische Drehungsvermögen ruht also, wie wir jetzt bestimmt aussagen können, mit wesentlichen Teilen seines Betrages auf eigentlich verbotenen, durch Störungswirkungen der Nachbarn erzwungenen schwachen Absorptionsbanden. Dieses Ergebnis, das recht allgemeiner Natur zu sein scheint, ist in voller Übereinstimmung mit der grossen Empfindlichkeit der optischen Drehung äusseren Störungen gegenüber. Denn eine Absorptionsbande, die an und für sich erst einer Störung ihre Existenz verdankt, wird offenbar durch eine weiter von aussen hinzutretende Störung viel leichter in ihrem Charakter (Anisotropiefaktor) beeinflusst als eine intensive, einer normalen Molekülbindung entsprechende Absorptionsbande. Im übrigen kann auf Betrachtungen (loc. cit.), sowie auf Ausführungen in einer demnächst in den Naturwissenschaften erscheinenden Abhandlung hingewiesen werden.

Hier sei nur nochmals nachdrücklich darauf hingewiesen, dass solche schwache Absorptionsbanden auch dann, wenn sie von stärkeren völlig überdeckt sind, durch den Zirkulardichroismus in optisch aktiven Verbindungen recht leicht

und sicher *nachgewiesen* werden können und also ihre *Individualität ungestört erhalten*. Es dürfte damit gezeigt sein, dass der Zirkulardichroismus als wertvolles Hilfsmittel zur Analyse der Struktur von Absorptionsbanden betrachtet werden kann, indem er wichtige Feinheiten erfasst, die anderswie nicht oder nur schwer festzustellen sind.

Der Notgemeinschaft Deutscher Wissenschaft und der Karlsruher Hochschulvereinigung danken wir für Mittel, die uns für diese Untersuchungen gewährt worden sind.

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für Physikalische Chemie.



Fig. 1. *a* Ätioporphyrin. *b* Deuteroporphyrin

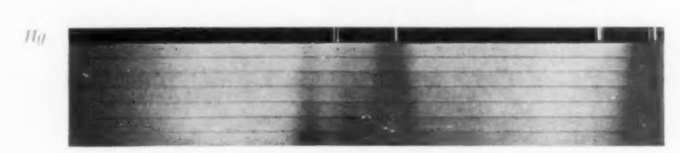


Fig. 2. Mesoporphyrin in *HCl*

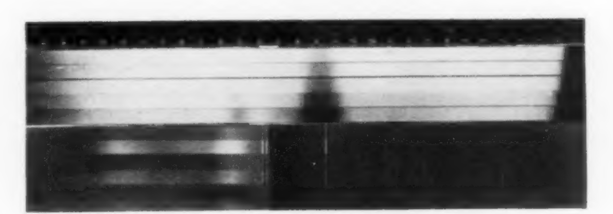


Fig. 3. Mesoporphyrin in *HCl*

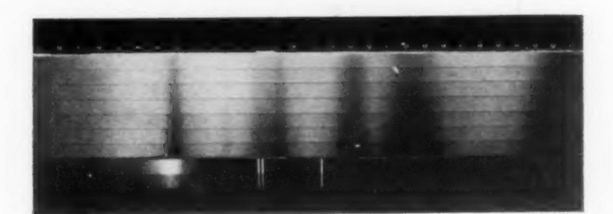


Fig. 4. Mesoporphyrin in Äther

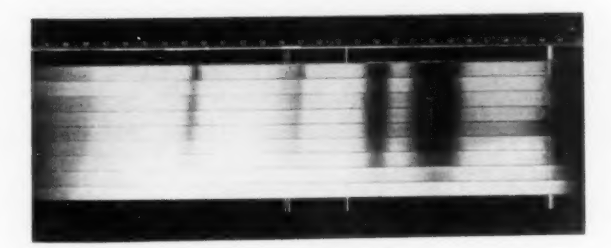


Fig. 5. Temperatureffekt